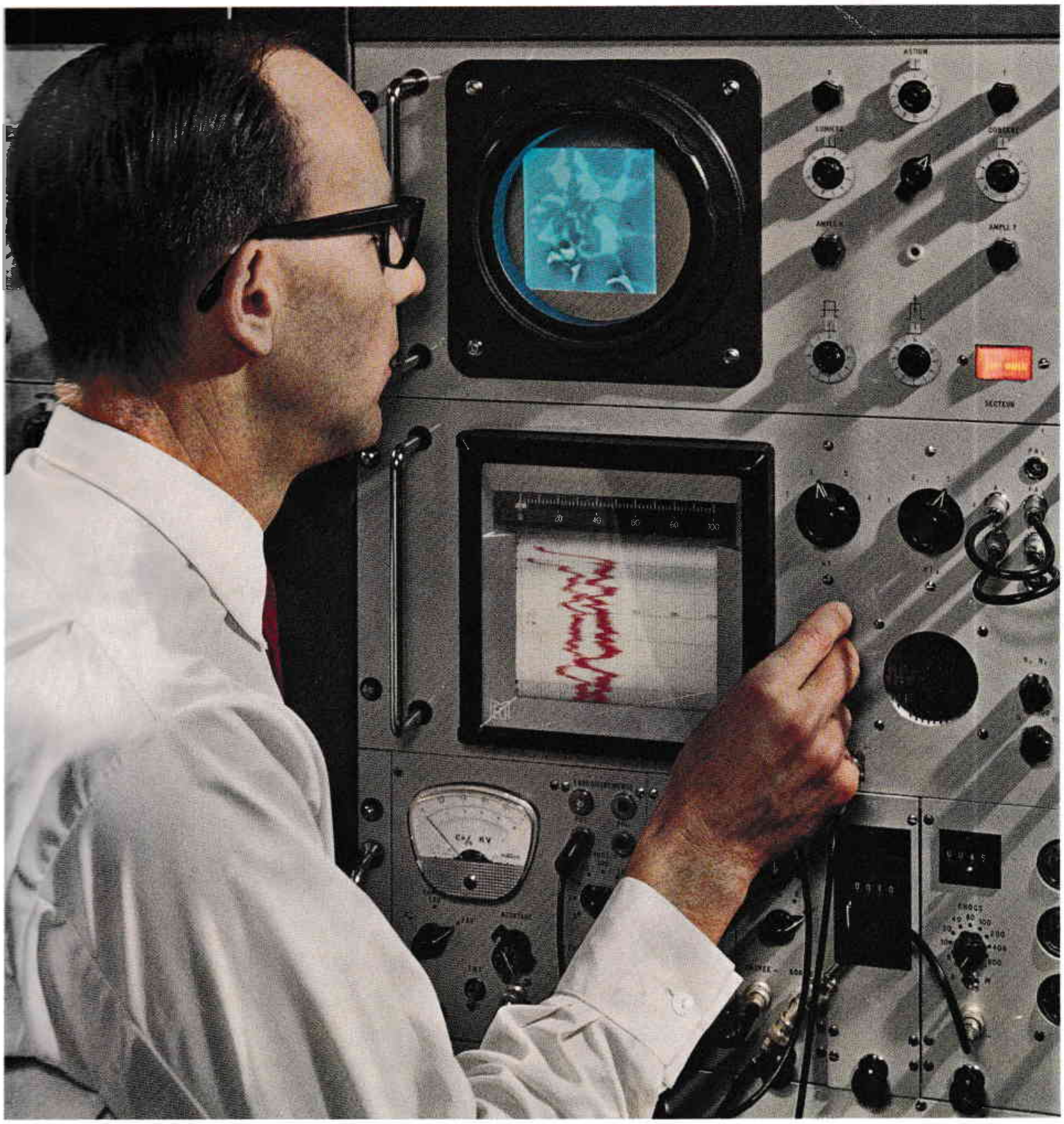
REVUE BROWN BOVERI

Recherche dans notre laboratoire central



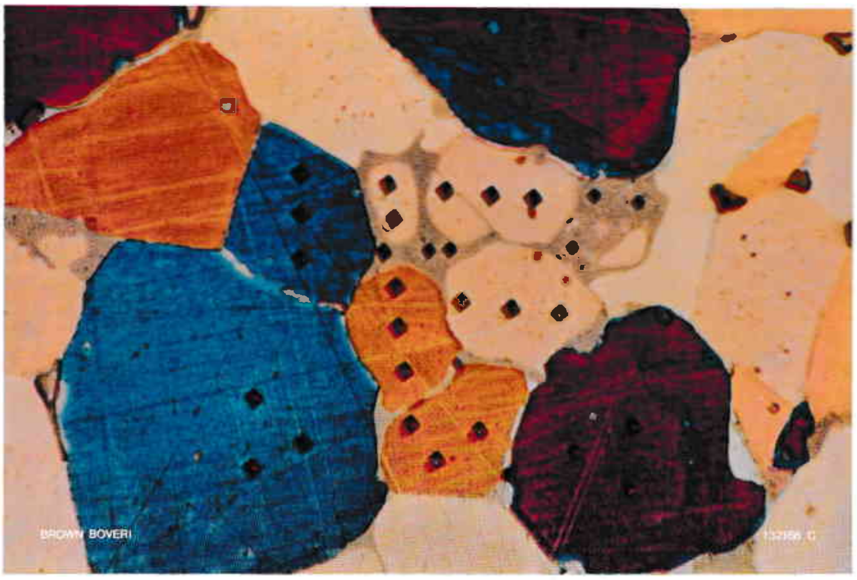
BROWN BOVERI

132166 C

1891 *Brown Boveri - 75 ans* **1966**

REV. BROWN BOVERI TOME 53 N° 1/2 PAGES 1 à 152 BADEN, JANVIER/FÉVRIER 1966

Imprimé en Suisse





Examen de l'homogénéité d'un alliage gadolinium-arsenic

Grâce à des procédés d'attaque chimique appropriés, produisant sur chaque constituant de la structure une pellicule très mince d'épaisseur déterminée, il est possible d'obtenir des teintes d'interférence bien contrastées même pour des très faibles différences. On essaie d'identifier les différentes phases par des mesures de microdureté selon Vickers.
Ci-dessus: les sections d'un alliage Gd-As, grossies 300 fois, montrent les diverses phases, qui diffèrent par leurs duretés et leurs couleurs.

Photo de couverture:

Examen de ségrégations de phases à l'aide de la microsonde électronique (vue partielle). Sur l'écran de l'oscillographe cathodique, on voit la région d'un semi-conducteur balayée par le faisceau d'électrons, comme elle apparaît sur les figures ci-dessus.

(Voir l'article, p. 100.)

REVUE BROWN BOVERI

PUBLIÉE PAR LA SOCIÉTÉ ANONYME BROWN, BOVERI & CIE, BADEN (SUISSE)

TOME 53 JANVIER/FÉVRIER 1966 N° 1/2

La Revue Brown Boveri paraît mensuellement — La reproduction d'articles ou d'illustrations est autorisée, à la condition d'en indiquer l'origine

Recherche dans notre laboratoire central

SOMMAIRE:

Avant-propos

Suivant une tradition établie, en plus de descriptions de produits provenant de nos ateliers et pouvant être mis sur le marché, ou d'installations utilisant ces derniers, nous publions, de temps en temps, dans la Revue Brown Boveri, des articles portant sur les travaux de recherche. Le but est de montrer que, d'une part, nos constructions basées sur les dernières connaissances acquises correspondent aux techniques les plus avancées et que, d'autre part, nous concentrons aussi notre attention continuellement sur des domaines de recherche nouveaux, pour trouver de nouvelles solutions aux problèmes techniques qui nous occupent ou pour entreprendre des investigations dans de nouveaux domaines qui nous paraissent intéressants.

Nous voulons, dans ce sens, évoquer entre autres les numéros, parus en novembre/décembre 1958 et en novembre/décembre 1962, que nous avons consacrés à la recherche, dans notre laboratoire central, et auxquels fait suite le présent numéro.

Nous pouvons répéter, ici, ce que nous avons dit dans l'introduction du numéro de 1962; en particulier, le besoin en place et en appareillage croissant d'alors subsiste. Ainsi, la recherche dans différents domaines, spécialement ceux des semi-conducteurs et des piles à combustible, de même que la mise en chantier de nouveaux programmes de recherche comme par exemple sur la supraconductibilité, les lasers, etc., nous ont contraints d'agrandir nos laboratoires dans de larges mesures. A cette occasion, les sections s'occupant des semi-conducteurs et des piles à combustible ont été mises ensemble et transférées dans un laboratoire annexe. Malgré l'importance de la place, il ne faut cependant pas perdre de vue que la place et l'appareillage, tout en étant les conditions nécessaires pour un travail fructueux, ne sont pas suffisants et que le succès dépend surtout des connaissances scientifiques ainsi que de l'enthousiasme des chercheurs dans leurs travaux. Les articles écrits dans le présent numéro par nos collaborateurs attestent que ces conditions sont bien remplies.

Nous avons groupé les articles, encore une fois, en trois groupes qui correspondent très bien aux domaines particulièrement intéressants qui font l'objet de recherches dans notre laboratoire central. Ce sont:

A. Contributions dans les domaines de recherches nouveaux.

B. Méthodes modernes de recherche au service du développement et de la technique moderne.

C. Contribution apportée à l'étude du comportement de matériaux.

(A.G.)

HANS MEYER

A. CONTRIBUTION DANS LES DOMAINES DE RECHERCHES NOUVEAUX

Piles à combustible alcool-air en tant que sources d'énergie de longue durée

621.352.6

Les piles à combustible permettent la production directe de l'électricité à partir de l'énergie chimique des combustibles. En utilisant le méthanol ou d'autres composés semblables en tant que combustibles dissous dans l'électrolyte, on parvient à construire des éléments qui, consommant l'air comme comburant, fournissent, à 20 °C et avec une tension aux bornes de 0,7 à 0,8 V, un courant d'environ 200 mA. La capacité de telles piles dépend de la quantité du combustible disponible. Les éléments mis au point ont une durée de fonctionnement d'environ 7000 h, c'est-à-dire une capacité de 1400 Ah et un rapport poids/énergie de 4,28 kg/kWh. Ils surpassent ainsi de beaucoup les accumulateurs au plomp (40kg/kWh) et présentent d'autres avantages du fait que l'on peut les régénérer et recharger par un simple changement du mélange électrolyte-combustible. Puisqu'il est possible désormais d'admettre des températures de fonctionnement de −20 à −25 °C, ces piles peuvent, dans l'avenir, être utilisées comme sources d'énergie de longues durées. Les premières applications à caractère d'essai ont été faites avec succès dans les bouées de signalisation et dans les relais de télévision.

Introduction

Dans le passé, on a déjà traité en détail la nature, le fonctionnement et les différents types de piles à combustible [1][1]. Dans le cas de ces piles, il s'agit de cellules électrochimiques, qui permettent la transformation directe de l'énergie chimique du combustible en énergie électrique. La structure de base d'une pile à combustible est la suivante: les deux substances devant entrer en réaction sont amenées continûment au contact de deux électrodes séparées par un électrolyte, à savoir le combustible à une électrode (électrode de combustible ou anode) et l'oxydant à l'autre électrode (cathode). Au cours de réactions élémentaires aux électrodes, il y a libération d'électrons à l'anode, tandis qu'un même nombre d'électrons est absorbé à la cathode. Donc, pour que la réaction ait lieu, il est nécessaire de relier les deux électrodes par un circuit extérieur. Si l'on intercale dans ce circuit une charge, les électrons, allant d'une électrode à l'autre, produisent du travail dans celle-ci. A partir de ce fonctionnement, on peut déduire une autre définition pour la pile à combustible: Les substances entrant en réaction ne font pas partie intégrante des électrodes, comme c'est le cas par exemple pour les piles sèches ou pour les accumulateurs, mais elles sont introduites continûment; les électrodes n'étant que le lieu où la réaction a lieu.

En conséquence, les piles à combustible peuvent être caractérisées en général par leur puissance (kW), les substances entrant en réaction ne faisant pas réellement partie de la pile. La situation est différente lorsque les substances devant entrer en réaction sont en solution dans l'électrolyte. Alors, l'élément de pile a une capacité tout à fait déterminée (Ah) et est caractérisé, comme les éléments des piles ordinaires et les accumulateurs, par la quantité d'énergie emmagasinée (kWh). Comme dans le cas des accumulateurs, on peut régénérer une pile à combustible avec combustible dissous dans l'électrolyte, par un simple remplacement du mélange électrolyte-combustible, ce qui est plus simple et plus rapide que la charge d'un accumulateur.

Les piles à combustible contenant le combustible en solution dans leur électrolyte et utilisant l'oxygène de l'air comme oxydant sont traitées en détail dans ce qui suit. La figure 1 représente la structure de l'élément de pile. La cathode est formée par une électrode de charbon poreuse, permettant la diffusion de l'air de l'extérieur vers la zone de contact des trois phases se trouvant à l'intérieur (électrolyte liquide/oxydant gazeux/matière solide de l'électrode). La formation de cette zone est possible, parce que l'électrode est rendue partiellement hydrofuge, ce qui empêche le remplissage complet

[1] Nombres entre crochets, voir la bibliographie, p. 16.

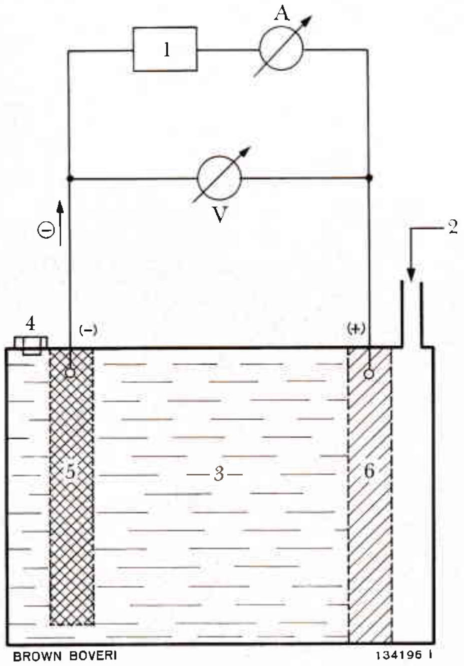


Fig. 1. – Représentation schématique d'une pile à combustible avec le combustible dissous dans l'électrolyte

1 = charge
2 = entrée d'air
3 = mélange électrolyte/combustible
4 = orifice de remplissage
5 = électrode à combustible (anode)
6 = électrode à air (cathode)

de ses pores. L'anode peut être constituée par exemple par une grille de nickel, activée par catalyseurs appropriés. Les exigences concernant la construction de l'anode ne sont pas tellement élevées, parce que la formation d'une zone de contact des trois phases n'est pas nécessaire et ceci à cause du combustible liquide. Comme électrolyte, nous avons utilisé dans nos recherches une solution aqueuse de potasse caustique (KOH) et en tant que combustible dissous, le méthanol ou l'un de ses sous-produits d'oxydation, le formaldéhyde ou le formiate. Le rapport de la potasse au combustible ne peut pas être choisi quelconque, en effet, à cause de la réaction du produit final (CO_2) avec l'électrolyte, les ions OH interviennent de la façon suivante:

$$CH_3OH + 3/2\,O_2 + 2\,OH^- \longrightarrow CO_3^{2-} + 3\,H_2O$$

Alors, on devra régler le mélange de telle façon que le rapport molaire entre la potasse et le combustible soit au moins égal à 2x:x.

Cette consommation d'électrolyte pourrait être évitée si l'on utilisait un électrolyte acide dégageant du CO_2 gazeux. Les inconvénients dans ce cas sont: une polarisation plus forte des deux électrodes, un catalyseur coûteux et des difficultés technologiques plus grandes. C'est pourquoi nous avons limité nos recherches et travaux de mise au point, tout d'abord, à un électrolyte alcalin.

Recherches portant sur les électrodes

Les piles avec combustible dissous dans l'électrolyte dérivent du dispositif décrit par I. Taitelbaum [2], en 1910.

C'est seulement ces derniers temps que des améliorations ont été proposées, entre autres, par M. Janes [3], E. Justi et A. Winsel [4], H. Spengler et G. Grüneberg [5], ainsi que N. Sakikawa et A. Kuroda [6] et plusieurs alcools (méthanol-éthanol, glycol) ont été étudiés en tant que combustibles dissous dans l'électrolyte. Ces essais et d'autres exposés par W. Vielstich [7] étaient effectués dans le but de mettre au point une pile à combustible compacte, de puissance élevée. Par contre, peu d'attention a été accordée au problème d'emmagasinage de l'énergie.

Au contraire, notre objectif était de réaliser une pile à combustible de petite puissance (par exemple < 100 W), pouvant avoir en réserve une quantité d'énergie déterminée et fonctionner pendant une longue durée. Il en résulte un domaine de température de fonctionnement admissible de $+40$ à -20 °C. Or, ce domaine de température présente des difficultés et était jusqu'ici peu étudié. Il fallait donc déterminer dans ce cas les conditions permettant le fonctionnement de la pile à combustible aux basses températures.

L'électrode à air

Au point de vue électrochimique, le comportement de l'oxygène est plus compliqué que celui de l'hydrogène ou de gaz semblables. Ceci est dû à la stabilité de la liaison entre les atomes de la molécule d'oxygène O_2. Surtout aux températures inférieures à 100 °C, une réduction de O_2 donnant HO_2^- a lieu selon le schéma de réaction suivant:

$$O_2 + H_2O + 2e^- \longrightarrow HO_2^- + OH^- \quad (1a)$$
$$Me - HO_2^- \longrightarrow OH^- + Me-O \quad (1b)$$
$$Me - O + H_2O + 2e^- \longrightarrow Me + 2\,OH^- \quad (1c)$$
$$2\,Me - O \longrightarrow Me + O_2 \quad (1d)$$
$$HO_2^- \longrightarrow OH^- + 1/2\,O_2 \quad (1e)$$
$$HO_2^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow 3\,OH^- \quad (1f)$$

Dans lequel, la réaction selon la formule 1b, 1e et 1f est plus ou moins fortement retardée. A cause du retard de la réaction électrochimique (formule 1f) qui suit la première réaction à deux électrons, la concentration en HO_2^- monte dans l'électrolyte (10^{-5} à 10^{-3} M). Cette montée de concentration est responsable de ce que le potentiel à circuit ouvert ne s'établit que lentement et prend des valeurs négatives (mesuré par rapport au potentiel d'une électrode au calomel saturée).

Nos recherches employant la méthode de la tension triangulaire ont montré qu'aux températures plus basses (les autres conditions restant les mêmes), la pointe de H_2O_2 formé croît. On a trouvé les rapports suivants: hauteurs de pointe à: 19 °C; 10 °C; 6 °C; −5 °C sont respectivement 1; 2,5; 3,0; 3,0. Cette constatation coïncide bien avec les résultats des mesures, effectuées avec une demi-cellule, et représentés sur la figure 2 ($\varepsilon_{O2} = f(T)$). Il en résulte la forte augmentation de la polarisation ε de l'électrode à oxygène avec la température décroissante. On obtient une amélioration, au point de vue de la polarisation, lorsqu'on crée des conditions plus favorables pour la décomposition catalytique de H_2O_2 en imprégnant l'électrode avec de l'argent (solutions de 1; 2; 10 ou 20 % de $AgNO_3$).

Les courbes caractéristiques relevées avec des électrodes à oxygène dans des solutions de potasse de différentes concentrations montraient un autre résultat intéressant (fig. 3). La différence entre les caractéristiques indique une dépendance de l'électrode à oxygène du pH (comme dans le cas de l'électrode à H_2 [8]), ce qui est en accord avec les résultats obtenus récemment par W. Vielstich[2] et expliqué par lui en se basant sur l'adsorption d'anions. Vu la forme des caractéristiques, surtout dans le cas des charges élevées, il apparaît que la concentration en HO_2^-, se produisant en permanence suivant $O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-$, influence fortement la polarisation des électrodes. Ceci est démontré par des mesures effectuées à l'aide de la méthode de la tension triangulaire d'après lesquelles, les pointes de H_2O_2 trouvées pour KOH 6N, KOH 9N et KOH 12N ont respectivement les rapports: 1,2; 2,0; 3,5 (20 °C). Enfin, la très forte augmentation de la polarisation de l'électrode à oxygène, dans KOH 12N, pour les températures décroissantes fait ressortir l'influence de la concentration en H_2O_2 qui s'est formée (fig. 4).

En tenant compte de ces résultats, on parvient à construire des électrodes (fig. 13) avec des caractéristiques pareilles à celles représentées sur la figure 5 et dont la dépendance de la température est donnée par la figure 4.

[2] Communication personnelle.

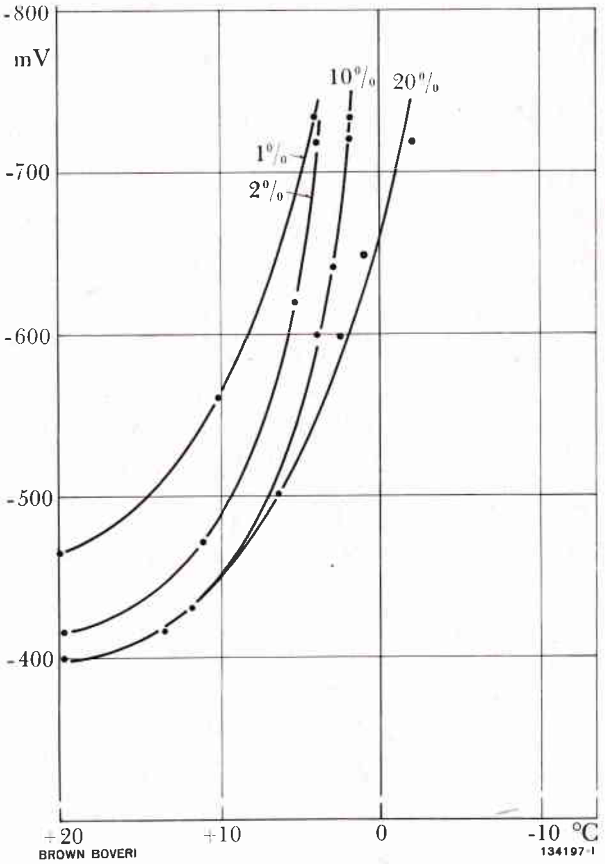


Fig. 2. – Potentiel d'électrode charbon–air avec un courant de 200 mA, à diverses températures

Paramètre: concentration en $AgNO_3$ de la solution d'imprégnation

Abscisse = température [°C]
Ordonnée = tension, mesurée par rapport à une électrode au calomel saturée [mV]

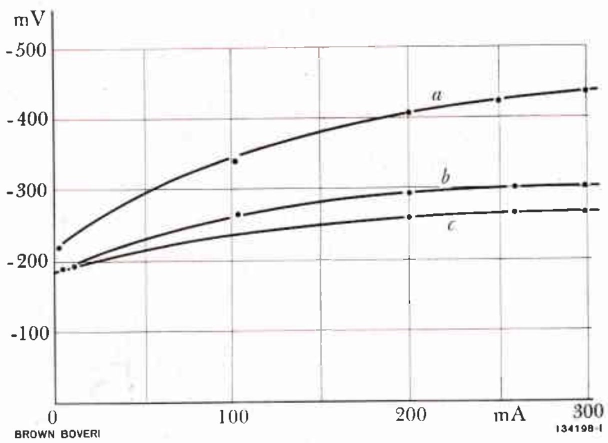


Fig. 3. – Caractéristiques tensions–courant d'électrodes à charbon–air dans KOH 12 N (a), KOH 9 N (b) et KOH 6 N (c) à 20 °C

Abscisse = courant par électrode [mA]
Ordonnée = tension, mesurée par rapport à une électrode au calomel saturée [mV]

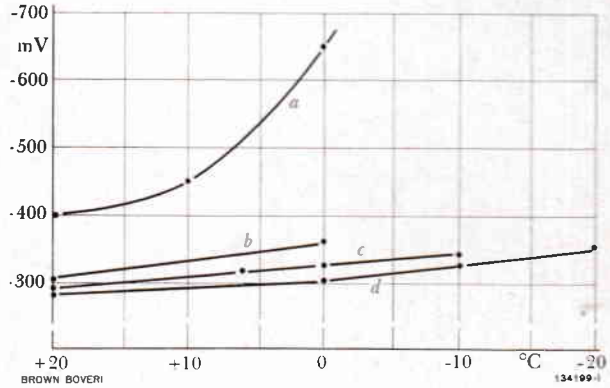


Fig. 4. – Potentiel d'électrodes à charbon–air, à différentes températures

Paramètres: concentration de l'électrolyte et du combustible

a = KOH 12 N, méthanol 4 M
b = KOH 9 N, méthanol 4 M
c = KOH 9 N, formaldéhyde 4 M
d = KOH 9 N, méthanol 2 M, formiate 2 M

Abscisse = température [°C]
Ordonnée = tension, mesurée par rapport à une électrode au calomel saturée [mV]

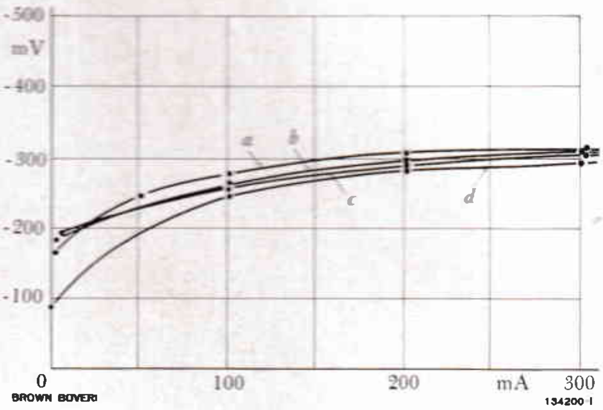


Fig. 5. – Caractéristiques tension–courant d'électrodes charbon–air dans KOH 9 N à 20 °C (d) et en présence de méthanol 4 M (a), de formiate 4 M (b), de formaldéhyde 4 M (c)

Abscisse = courant par électrode [mA]
Ordonnée = tension, mesurée par rapport à une électrode au calomel saturée [mV]

En utilisant de telles électrodes à oxygène dans des piles avec le combustible dissous dans l'électrolyte, il faut veiller à ce que, en plus de la réaction due à l'oxygène, il n'y ait pas encore une oxydation du combustible à la cathode. Ceci arrive fréquemment, lorsque la cathode est imprégnée d'un catalyseur métallique, surtout d'un métal précieux. Même si l'influence de l'argent, à cause de sa sélectivité plus grande, n'est pas aussi marquée que celle du platine, les figures 4 et 5 montrent cependant qu'il y a une déterioration de la caractéristique par suite de la formation de potentiel de mélange et ceci en accord avec W. Vielstich [7]. Comme on pouvait s'y attendre, il n'existe pas de grosses différences entre les combustibles étudiés, c'est-à-dire le méthanol, le formiate et le formaldéhyde.

Electrode à combustible

Comme il ressort de considérations thermodynamiques [1], on obtient la force électromotrice élémentaire (E_{th}) d'une réaction ayant son siège dans une pile à combustible, à partir de la variation du potentiel thermodynamique ΔG selon

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E_{th} \text{ [kcal/mole]}$$

Si l'on compare les valeurs de ΔG des réactions

$$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$$

et

$$CH_3OH + 3/2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O,$$

qui ont respectivement des forces électromotrices de 1,23 V et 1,21 V, alors, du point de vue thermodynamique, il faut s'attendre que le potentiel d'une électrode à méthanol soit seulement de 20 mV plus positif que celui d'une électrode à H_2.

Les mesures de potentiel de repos de l'électrode à méthanol à 20 °C ont donné cependant une valeur beaucoup plus positive que celles portant sur une électrode à H_2 réversible et un établissement lent du potentiel d'ailleurs peu reproductible. Le potentiel dépend de plus du pH, ce qui est le cas également pour le potentiel de l'électrode à méthanol, pour un courant de 200 mA, dans des solutions de KOH de diverses concentrations: 905 mV avec KOH 12 N; 890 mV avec KOH 9 N et 830 mV avec KOH 6 N.

Il ressort de cette constatation que lorsqu'on emploie le méthanol, le processus de transformation est beaucoup plus compliqué que dans le cas de l'oxydation de H_2. L'examen des électrodes au moyen de la méthode de la tension triangulaire apporte des éclaircissements à ce sujet [9, 10].

Cette méthode consiste à disposer l'électrode sur laquelle les processus électrochimiques doivent être étudiés dans une cellule d'électrolyse. A l'aide d'une génératrice de tension triangulaire, se trouvant également dans le circuit, on fait varier le potentiel de l'électrode étudiée, mesuré par rapport à une

électrode de référence, en le faisant croître proportionnellement au temps et en le faisant décroître proportionnellement au temps après avoir atteint une valeur déterminée. La période de cette tension triangulaire se situe entre quelques millisecondes et quelques minutes, comme potentiels limites, entre lesquels la tension varie, on prend souvent le potentiel de dégagement anodique d'oxygène et le potentiel de dégagement cathodique d'hydrogène.

Les figures 6 et 7 avec ce qui précède expliquent facilement la signification des diagrammes obtenus par la méthode citée. Les processus électrochimiques qui ont lieu à l'électrode à un potentiel déterminé, produisent un courant[3], qui peut être regardé comme une mesure des réactions ayant leur siège à l'électrode. En suivant la partie supérieure de la courbe de la figure 6, d'abord la couche de H de l'électrode en platine platinée s'oxyde (deux pointes à 295 et 405 mV). Ensuite on rencontre un domaine appelé «domaine à double couche» où s'écoule seulement le faible courant de charge correspondant. A la fin de ce domaine, quand on fait monter davantage la tension, la montée du courant montre le début de la formation d'une couche d'oxygène de chémisorption (800 mV), jusqu'à ce qu'enfin à 1600 mV le dégagement de O_2 commence. Quand on s'éloigne de la cathode, on rencontre d'abord la réduction de la couche d'oxygène de chémisorption. Comme on le voit, la réduction commence à des potentiels plus négatifs (donc avec surtension) que la formation de la couche d'oxygène de chémisorption. L'électrode utilisée n'est donc pas réversible pour la transformation de O_2. Après le passage du «domaine à double couche», la couche H est alors formée très réversiblement.

Le diagramme courant–tension de la figure 7 est obtenu avec la même électrode, cependant avec du méthanol dans l'électrolyte; il montre qu'au passage de l'anode, l'oxydation du méthanol a déjà lieu dans le domaine à double couche. Cette constatation laisse supposer que l'oxydation du méthanol, également dans une solution alcaline, est provoquée par la réaction du méthanol avec la couche OH du Pt; cette réaction pouvant être traduite par les formules suivantes:

$$Pt + OH^- \rightarrow (Pt - OH) + e^-$$
$$CH_2OH + 2\,(Pt - OH) \rightarrow CH_2O + 2\,H_2O + 2\,Pt, \text{ etc.}$$

Ce mécanisme est probablement exact à environ 20 °C. Si l'on descend vers des températures plus basses, le diagramme courant–tension ne change que peu, comme le montre la figure 7. Le seuil d'oxydation a lieu à des potentiels un peu plus positifs (à l'exception du formiate), ce qui se traduit aussi par le fait que, à un potentiel de +700 mV, la température dépend du courant: +20 °C, 130 mA; +10 °C, 65 mA; 0 °C, 35 mA; −10 °C, 10 mA; −20 °C, 3 mA. En passant à des températures plus élevées,

[3] Souvent la «capacité différentielle» est donnée comme une mesure de courant. Elle est définie de la façon suivante:

$$\frac{i}{dU/dt} = i\,dt/dU = \frac{dQ}{dU} = C_d.$$

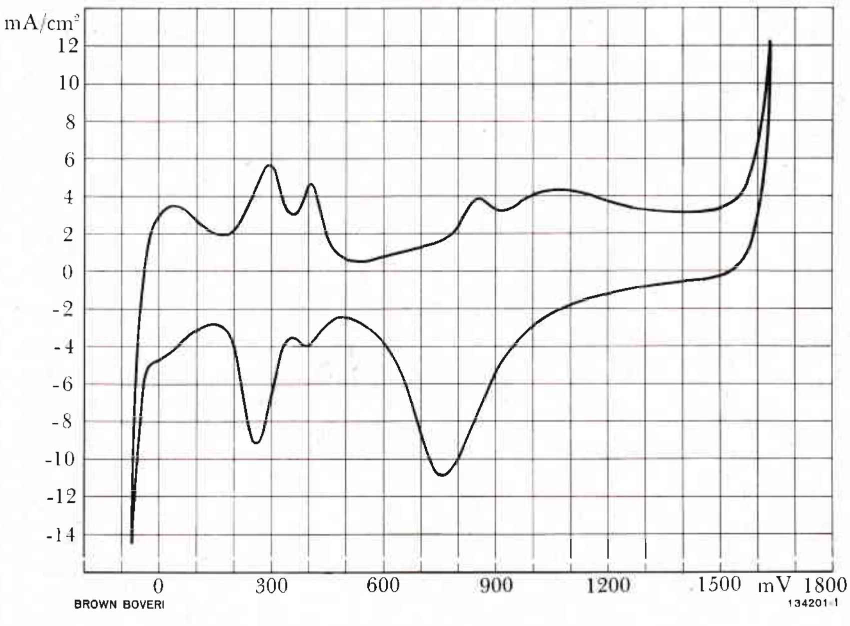


Fig. 6. – Diagramme courant–tension avec platine platiné dans une solution de KOH 9 N (20°C)

Vitesse de montée en tension: 30 mV/s

Abscisse = potentiel d'électrode, mesuré par rapport à une électrode à H_2 réversible dans la même solution [mV]

Ordonnée = densité de courant d'électrode [mA/cm²]

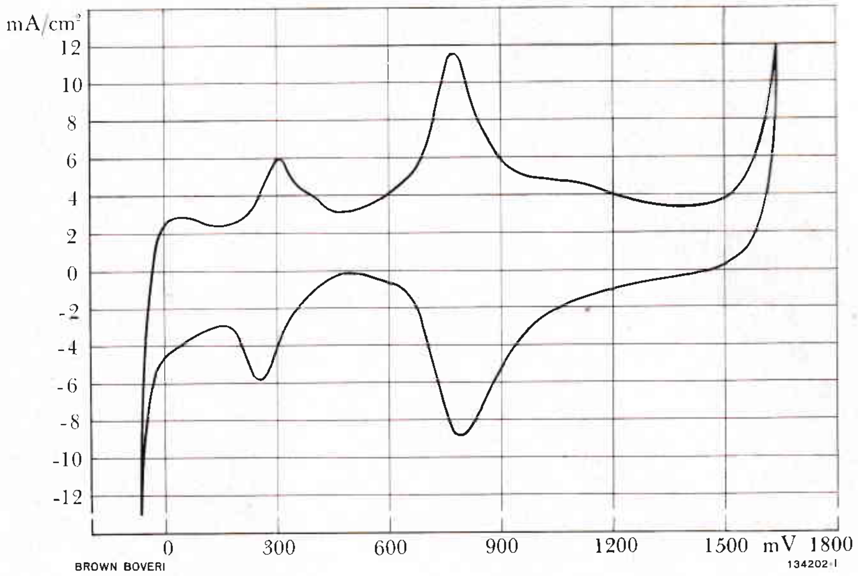


Fig. 7. – Diagramme courant–tension avec platine platiné dans une solution de KOH 9 N en présence de méthanol (20 °C)

Vitesse de montée en tension: 30 mV/s

Abscisse = potentiel d'électrode, mesuré par rapport à une électrode à H_2 réversible dans la même solution [mV]

Ordonnée = densité de courant d'électrode [mA/cm²]

W. Vielstich [11] pouvait montrer que la caractéristique se déplace dans la direction du potentiel de H_2 réversible et la réaction a lieu suivant un autre mécanisme. Selon H. Spengler et G. Grüneberg [5] tout d'abord a lieu une déshydrogénation catalysée par base en tant que réaction chimique préliminaire:

$$CH_3OH \xrightarrow{Pt,\ OH^-} CH_2O + 2\ H_{ad}.$$

Dans cette réaction, l'hydrogène est dissocié et peut ensuite réagir électrochimiquement. Ceci a son importance pratiquement dans l'emploi de piles à méthanol, car au-dessus d'une température déterminée (pour méthanol >70 à 80 °C; pour formaldéhyde > 30 °C; pour formiate > 100 °C), l'hydrogène moléculaire est également produit dans une cellule non chargée électrochimiquement, c'est-à-dire l'emploi de telles piles doit être limité à des températures inférieures à 70 °C.

Le mécanisme d'oxydation des dérivés du méthanol (formaldéhyde, formiate) est essentiellement pareil à celui du méthanol lui-même. On peut formuler la réaction, dans une solution alcaline, de la façon suivante:

$$CH_3OH + 2OH^- \xrightarrow{k_1} CH_2O + 2H_2O + 2e^-$$
$$CH_2O + 3OH^- \xrightarrow{k_2} HCOO^- + 2H_2O + 2e^-$$
$$HCOO^- + 3OH^- \xrightarrow{k_3} CO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^-.$$

En ce qui concerne la vitesse de réaction (k) de chaque réaction partielle, W. Vielstich a pu, en se basant sur les courbes potentiel–temps, montrer que dans les électrodes à platine k_1, k_3 étaient beaucoup plus petits que k_2 [11, 12]. Ceci est également en accord avec les données de O. Bloch, M. Prigent et J. C. Balaceanu [13], qui ont constaté un enrichissement de l'électrolyte en formiate pendant l'oxydation galvanique du méthanol.

Pour l'utilisation pratique des électrodes dans les piles, l'imprégnation de celles-ci, en ce qui concerne le genre et la quantité du métal précieux, est d'une grande importance; de plus, les données techniques peuvent aussi influencer grandement le coût. Afin d'obtenir des informations sur ce sujet, on a tout d'abord étudié, à l'aide de la méthode de la tension triangulaire, l'influence de l'imprégnation au platine sur l'oxydation du méthanol, du formaldéhyde et du formiate à des températures différentes. Une grille en nickel (10×10 mm) platinée servait d'électrode et, pour comparaison, on a pris le courant correspondant à une tension de 700 mV (mesurée par rapport au potentiel réversible H_2 dans la même solution). En tant qu'électrolyte, servait un mélange de KOH 9N et 1M combustible. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau I. En tenant compte du mécanisme de réaction cité plus haut, on peut remarquer que l'emploi du formiate avec du platine n'est pas judicieux et que, avec la température décroissante, l'activité des électrodes par rapport à tous les trois combustibles, également dans le cas où on augmente la quantité de platine, s'abaisse très fortement. Ceci résulte également de la figure 8, sur laquelle, on remarque de plus qu'une augmentation de la quantité de platine au-dessus de 4 mg/cm² ne provoque plus aucune augmentation importante de l'activité (voir fig. 10, courbes b, c).

Les recherches sur d'autres catalyseurs concernaient des mélanges de Pd/Pt et Pd. En partant de

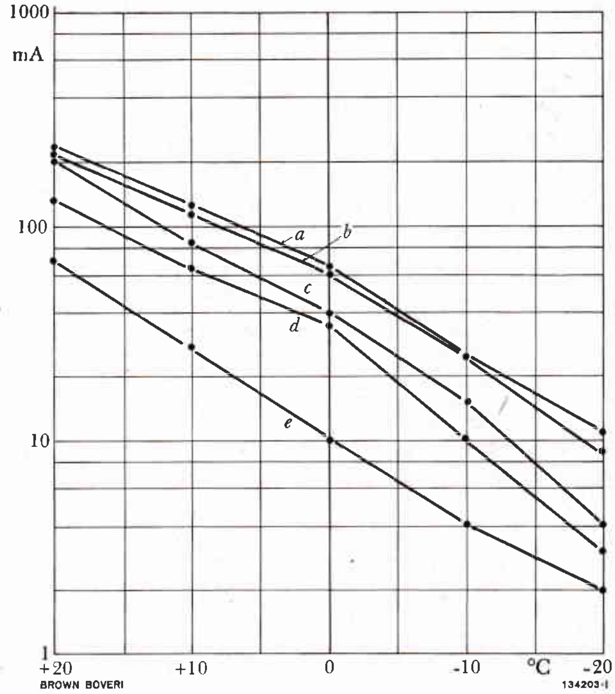


Fig. 8. – Influence catalytique de différentes électrodes de nickel imprégnées de platine sur l'oxydation du méthanol dans une solution de KOH 9 N et CH_3OH 1 M, en fonction de la température

a = 10 mg Pt/cm², b = 6 mg Pt/cm², c = 4 mg Pt/cm²
d = 2 mg Pt/cm², e = 1 mg Pt/cm²

Abscisse = température [°C]
Ordonnée = courant [mA] sous + 700 mV par rapport à une électrode à H_2 dans le même électrolyte, tiré du diagramme courant–tension, avec 30 mV/s

la constatation de D.G. Grimes, I.N. Murray et H.M. Spengler [14], que les catalyseurs Pd/Pt dans le rapport de 3:1 sont appropriés pour le méthanol, et de la constatation de W. Vielstich[4], que l'action de catalyse des alliages contenant du platine sur l'oxydation du méthanol est plus prononcée que sur celle du formiate, tandis que dans le cas des alliages

[4] Communication personnelle.

TABLEAU I

Propriétés catalytiques d'électrodes-grilles en nickel imprégnées de platine avec différents combustibles, à différentes températures (référence: courant mesuré sous 700 mV, à l'aide de la méthode de la tension triangulaire, par rapport à une électrode à H_2 réversible dans la même solution $dU/dt = 30$ *mV/s)*

Combustible	°C	Courant (mA) sous 700 mV et avec imprégnation par mg Pt/cm²				
		1	2	4	6	10
Méthanol	+20	70	130	205	215	230
	0	10	35	40	60	65
	−20	2	3	4	9	11
Formaldéhyde	+20	80	105	175	200	230
	0	8	15	30	45	55
	−20	2	2	4	5	9
Formiate	+20	9	10	11	25	45
	0	1	3	8	5	12
	−20	<1	1	5	4	5

TABLEAU II

Propriétés catalytiques d'électrodes-grilles en nickel imprégnées de Pt/Pd avec différents combustibles, à différentes températures (référence: courant mesuré sous 700 mV, à l'aide de la méthode de la tension triangulaire, par rapport à une électrode à H_2 réversible dans la même solution $dU/dt = 30$ *mV/s)*

Combustible	°C	Courant (mA) sous 700 mV et avec imprégnation par mg (Pt/Pd)/cm²				
		1	2	4	6	10
Méthanol	+20	35	45	70	110	125
	0	6	10	20	25	40
	−20	3	2	10	25	55
Formaldéhyde	+20	40	60	130	170	230
	0	15	25	60	100	120
	−20	15	25	50	75	95
Formiate	+20	220	285	235	275	300
	0	80	170	145	170	195
	−20	60	40	80	105	125

contenant du palladium, c'est le contraire qui se produit, on a essayé, les catalyseurs suivants: Pd : Pt = 3:1, Pd : Pt = 4:1 et Pd. Les résultats obtenus avec Pd : Pt = 4:1 sont réunis dans le tableau II ainsi que ceux qui sont avec Pt.

La combinaison montre surtout, contrairement au platine, un pouvoir de catalyse extraordinairement favorable sur l'oxydation du formiate et une influence catalytique plus petite sur l'oxydation du méthanol. Toujours est-il qu'une influence catalytique, suffisante pour la pratique, existe dans ce cas également. L'action du mélange de catalyseurs sur l'oxydation des trois combustibles étudiés aux basses températures (fig. 9) est remarquable.

Ici, même dans le cas du méthanol, on obtient des valeurs encore meilleures qu'avec le platine. En ce qui concerne la vitesse de réaction des différentes réactions partielles de l'oxydation du méthanol: $CH_3OH \rightarrow CH_2O \rightarrow HCOOH \rightarrow CO_2$, les résultats d'essais conduisent au moins à la conclusion que, dans le cas des catalyseurs Pd/Pt (4:1), la troisième réaction partielle est moins fortement ralentie et que peut-être $k_1 < k_3$.

Ces résultats obtenus à l'aide de la méthode de la tension triangulaire sont en très bon accord avec les courbes courant-tension d'électrodes isolées (mesure sur demi-cellules). Ils sont obtenus avec d'électrodes-grilles en nickel (fig. 13) imprégnées de 4 mg de catalyseur/cm² et ayant une surface intérieure cylindrique de 340 cm². Le fait que le palladium est faiblement approprié à l'oxydation du méthanol ressort de la composition suivante:

Avec:			
KOH 9 N, CH_3OH 4 M, 20 °C, 200 mA, 4 mg (Pt/Pd)/cm²	Pt : Pd = 1 : 0	potentiel d'électrode	−960 mV
	Pt : Pd = 1 : 3		−900 mV
	Pt : Pd = 1 : 4		−895 mV
	Pt : Pd = 0 : 1		−840 mV

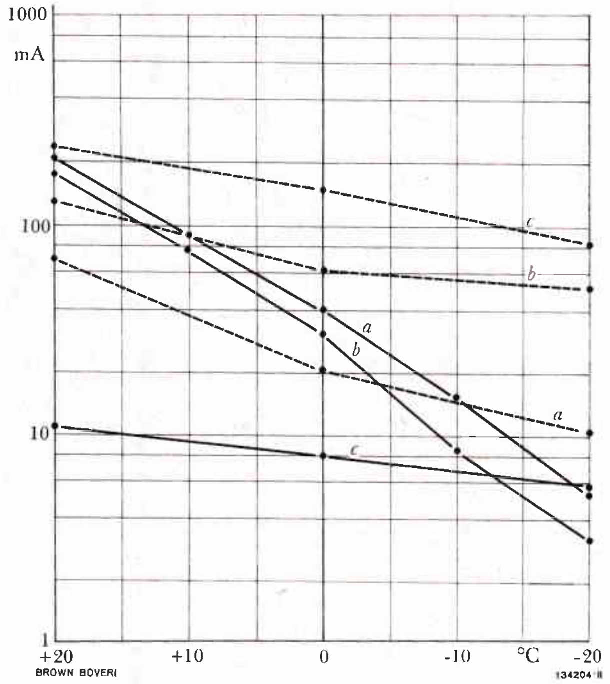


Fig. 9. – Influence catalytique d'électrodes de nickel imprégnées de platine (———) et de mélanges de Pd/Pt 4: 1 (-----) sur l'oxydation de méthanol 1 M (a), de formaldéhyde 1 M (b) et de formiate 1 M (c) dans une solution de KOH 9 N (4 mg/cm²)

Abscisse = température [°C]

Ordonnée = courant [mA] sous + 700 mV par rapport à une électrode à H_2 dans le même électrolyte. Diagramme courant-tension avec 30 mV/s

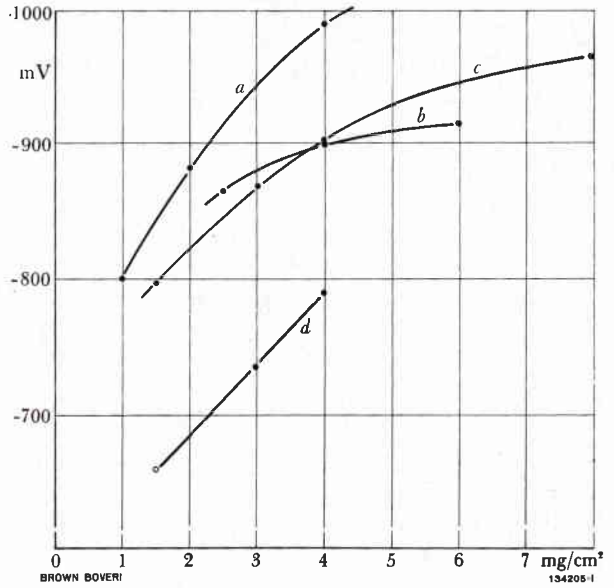


Fig. 10. – Potentiel d'électrodes de nickel imprégnées différemment, avec un courant de 200 mA dans une solution de KOH 9 N et méthanol 4 M

(a) : électrode imprégnée de Ni, 20 °C; (b) : électrode imprégnée de Pd/Pt, 3:1, 20 °C; (c) : électrode imprégnée de Pd/Pt, 4:1, 20 °C; (d) : électrode imprégnée de Pd/Pt, 4:1, 0 °C.

Abscisse = quantité de catalyseur [mg/cm²]

Ordonnée = tension, mesurée par rapport à une électrode au calomel saturée [mV]

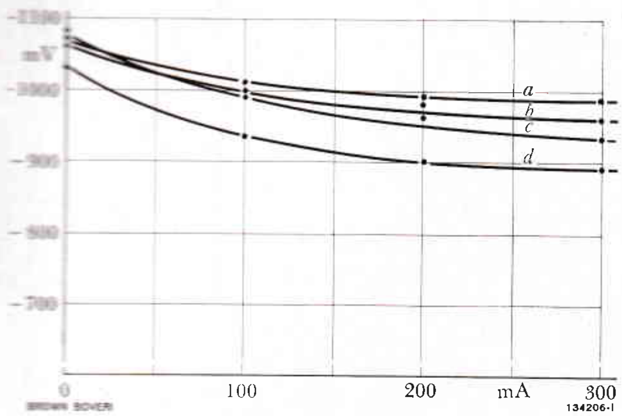


Fig. 11. – Caractéristiques courant–tension d'électrodes Ni imprégnées (4 mg/cm² Pt et Pd/Pt (4:1)), à 20 °C, dans une solution de KOH 9 N et avec différents combustibles

a = méthanol 2 M, formiate 2 M, Pd/Pt
b = formiate 4 M, Pd/Pt
c = méthanol 4 M, Pt
d = méthanol 4 M, Pd/Pt

Abscisse = courant par électrode [mA]
Ordonnée = tension, mesurée par rapport à une électrode au calomel saturée [mV]

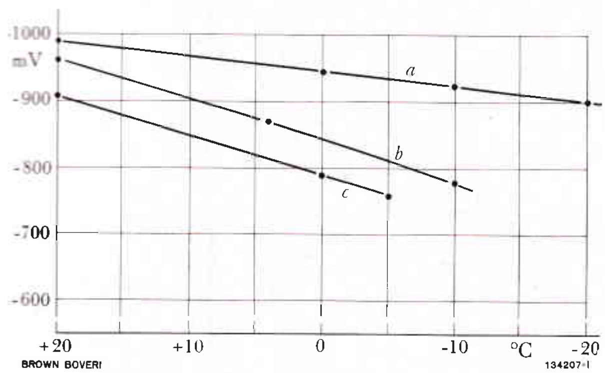


Fig. 12. – Potentiel d'électrodes de nickel différemment imprégnées (4 mg/cm² Pt et Pd/Pt (4:1)), avec 200 mA dans une solution de KOH 9 N en fonction de la température et pour différents combustibles

a = méthanol 2 M, formiate 2 M, Pd/Pt
b = méthanol, Pt
c = méthanol, Pd/Pt

Abscisse = température [°C]
Ordonnée = tension, mesurée par rapport à une électrode au calomel saturée [mV]

On peut également déduire la dépendance relative du potentiel de l'électrode à combustible de la quantité de catalyseur/cm² (fig. 10). Les figures 11 et 12 donnent enfin les caractéristiques des électrodes

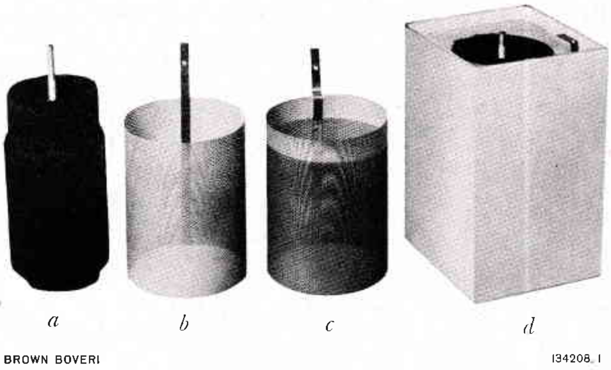


Fig. 13. – Electrodes et pile à combustible méthanol-air prête à la mise en service

a = électrode de charbon/air
b = électrode de nickel traitée préalablement
c = électrode de nickel imprégnée
d = pile complètement montée

qui sont fabriquées aujourd'hui et qui sont reproductibles (Pd : Pt = 4:1), avec le formiate et le méthanol comme combustible, ainsi que la dépendance du potentiel de la température avec un courant de 200 mA. Il a été montré que l'emploi des mélanges de catalyseurs (Pd/Pt) agit favorablement sur la vitesse de réaction aux basses températures et que l'oxydation du formaldéhyde est beaucoup mieux activée que celle du méthanol. Cette constatation apporte la possibilité d'employer les piles à combustible aux basses températures en choisissant judicieusement, en tant que combustible, des mélanges de formiate ou de méthanol-formiate.

A côté de ces considérations de base, concernant l'emploi d'électrodes, il est nécessaire de rendre l'imprégnation reproductible et solide (adhérente). On y parvient en faisant subir aux électrodes un traitement préalable tout à fait spécial. La figure 13 montre une électrode traitée au préalable et une électrode imprégnée.

Cellules élémentaires

En partant du fait qu'une mole de méthanol délivre 160 Ah, la capacité par kilogramme serait d'environ 5000 Ah/kg. En pratique, cette valeur est cependant plus petite, car, comme cela a été montré, l'emploi du méthanol a lieu seulement dans des mélanges de solutions aqueuses de potasse avec formation du carbonate. Donc, on doit, en ce qui concerne la capacité, employer une solution aqueuse

de KOH (9 N) et du méthanol (4 M). Pour ce mélange et pour des mélanges avec d'autres combustibles, on obtient les valeurs données au tableau III. Elles montrent les possibilités, de plus en plus intéressantes, de l'emmagasinage de l'énergie sous forme chimique.

TABLEAU III

Capacité de différentes solutions électrolytiques avec combustibles dissous

Solution avec combustible (4 M)	Capacité approximative	
	Ah/dm³	Ah/kg
Méthanol	640	530
Formaldéhyde	430	340
Formiate	210	170
Méthanol-formiate (1 : 1)	430	350

Le but de nos travaux était de mettre au point des piles à combustible permettant, avec une faible puissance, une longue durée de fonctionnement, grâce à la possibilité d'emmagasiner de l'énergie. Dans ce but, il est nécessaire de dimensionner la pile de telle sorte qu'elle contienne la quantité de combustible nécessaire pour toute la durée de fonctionnement prévue. C'est pourquoi on a choisi en tant qu'élément de base, une cellule qui est construite avec des électrodes mentionnées plus haut (fig. 13). En remplissant le réservoir en matière plastique avec 2 dm³ d'un mélange de KOH 9 N/CH_3OH 4,5 M, la capacité de la cellule élémentaire atteint environ 1400 Ah. Cela correspond à une énergie emmagasinée d'environ 0,84 kWh avec une tension aux bornes de 0,6 V (fig. 14) et une durée de fonctionnement d'environ 7000 h avec un courant permanent d'à peu près 200 mA. Grâce à leur énorme possibilité d'emmagasinage, de telles piles ont un petit rapport poids/puissance (fig. 15). Le fait que, pour cette durée de fonctionnement, l'utilisation complète, nécessaire du combustible est possible est montré par le résultat d'un essai de durée (fig. 16).

Si l'on utilise un mélange de méthanol/formiate, comme combustible, alors, comme on pourrait s'y attendre, on peut profiter du comportement plus

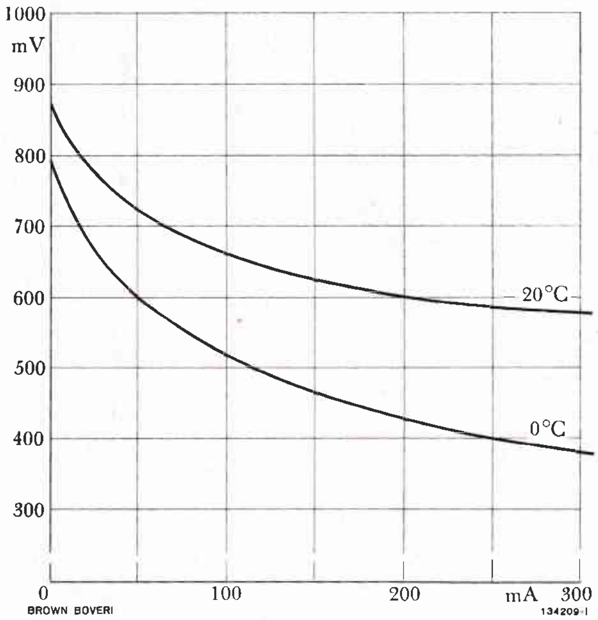


Fig. 14. – Caractéristiques courant–tension d'une pile à combustible à méthanol-air à différentes températures

Abscisse = courant [mA]
Ordonnée = tension aux bornes [mV]

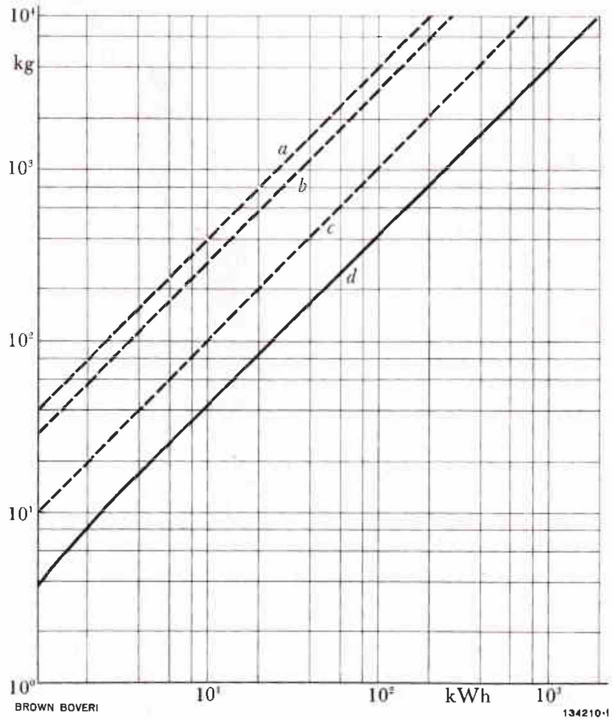


Fig. 15. – Comparaison de poids entre différents éléments galvaniques en fonction de l'énergie emmagasinée (durée de décharge: 7000 h)

a = accumulateur au plomb
b = accumulateur à Ni-Cd
c = accumulateur à Ag-Zn
d = pile à combustible à méthanol-air

Abscisse = énergie emmagasinée [kWh]
Ordonnée = poids [kg]

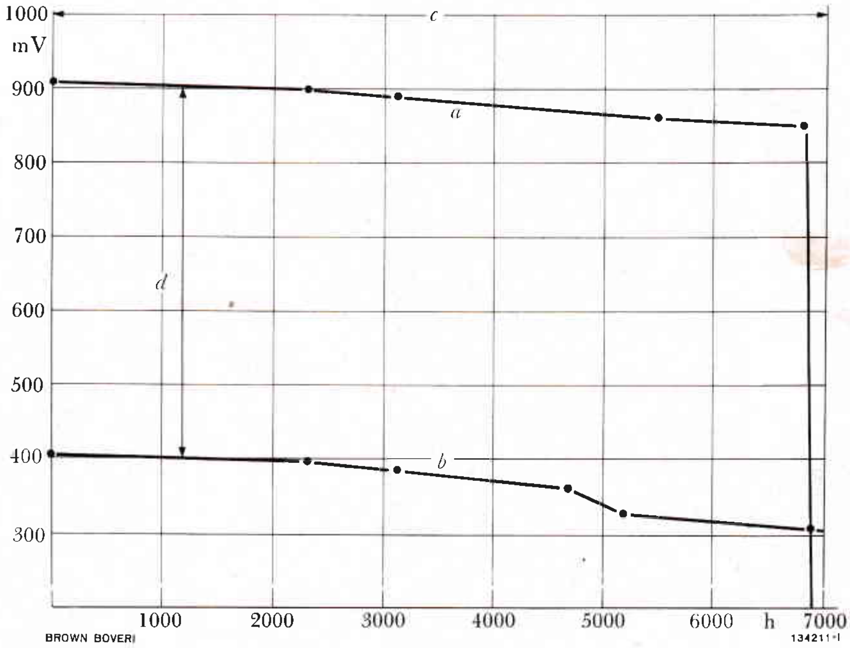


Fig. 16. – Potentiels d'électrode d'une pile à combustible à méthanol-air jusqu'à l'oxydation complète du méthanol

a = potentiel de l'électrode à combustible
b = potentiel de l'électrode à air
c = durée de fonctionnement théorique (7020 h)
d = tension aux bornes

Abscisse = durée de fonctionnement
Ordonnée = tension, mesurée par rapport à une électrode au calomel saturée [mV]

favorable de l'électrode aux températures plus basses (fig. 17). La capacité de l'élément s'abaisse en conséquence à environ 900 Ah, qui correspond à une énergie emmagasinée de 0,54 kWh avec une tension aux bornes de 0,6 V et une durée de fonctionnement de 4500 h avec 200 mA.

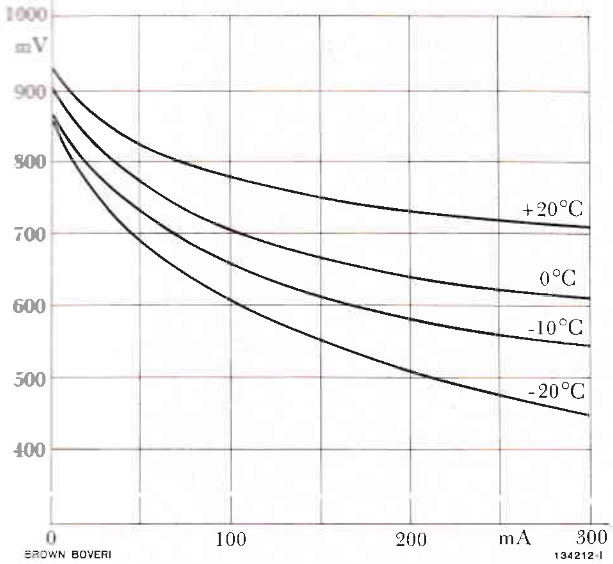


Fig. 17. – Caractéristiques courant–tension d'une pile à méthanol/formiate-air, à différentes températures

Abscisse = courant ([mA]
Ordonnée = tension aux bornes [mV]

Batteries et leurs applications

Lorsqu'on utilise la cellule élémentaire mentionnée comme élément de base, on parvient à constituer, sous forme de jeu de construction, des batteries puissantes. Normalement ces éléments sont réunis mécaniquement dans des boîtes (fig. 18) et celles-ci sont à leur tour groupées en batteries (fig. 19). Le couplage des éléments est indépendant de ce montage, il ne dépend que des conditions d'emploi.

La nature même de la pile méthanol-air la rend propre à des applications, dans lesquelles, on a besoin d'une puissance électrique (<100 W), pendant une longue durée sans nécessiter d'entretien et qu'il n'est pas possible de l'obtenir à partir d'une source normale d'énergie, c'est-à-dire dans des régions isolées. Alors, la batterie est soumise aux variations des conditions climatiques (par exemple, la température) qui influencent, comme on le constate sur les figures 14 et 17, les caractéristiques des piles. Des charges variables conduisent également à la fluctuation de la tension aux bornes. Afin de pouvoir compenser ces fluctuations et garantir, sous toutes les conditions, une tension constante d'une grandeur déterminée (par exemple 36 V ± 2 %), on a mis au point des convertisseurs spéciaux courant continu/courant continu combinés avec la batterie de piles à combustible. Grâce à la tension d'alimentation ainsi stabilisée, on peut, dans beaucoup de cas, se passer d'une stabilisation de la tension à l'aide d'appareils électroniques (par exemple pour relais de télévision).

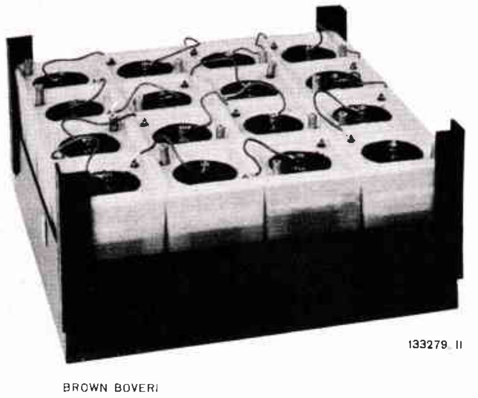


Fig. 18. – Batterie de piles à combustible à méthanol-air constituée de 16 éléments réunis dans une boîte

13,4 kWh avec une durée de fonctionnement de 7000 h.



Fig. 19. – Batterie de piles à combustible à méthanol-air comprenant 6 boîtes

80,4 kWh avec une durée de fonctionnement de 7000 h.

Nous avons déjà dit, en ce qui concerne l'application, que cette pile était caractérisée par un fonctionnement de longue durée et ne demandait aucun entretien. Aujourd'hui, on emploie, dans ce but, surtout des batteries de piles sèches ou d'accumulateurs. Par rapport à ces derniers, les nouvelles piles à combustible air-méthanol présentent des avantages décisifs. La recharge d'une telle batterie, qui consiste uniquement à remplacer le mélange électrolyte-combustible («charge chimique»), se fait rapidement et sans nécessiter un appareillage important. Au contraire, pour la recharge d'une batterie d'accumulateurs, il faut disposer de temps et d'appareillage. Mais, le volume et le poids de la batterie, par kWh fourni, sont d'une importance capitale. Une comparaison entre diverses sources d'énergie (tableau IV) fait ressortir l'avantage des piles à combustible air-méthanol.

TABLEAU IV

Valeurs comparatives des rapports poids/énergie et volume/énergie de différentes sources de courant

Type	kg/kWh	dm³/kWh
Accumulateur au plomb	40	>18,0
Accumulateur à Ni-Cd	30	18,0
Accumulateur à Ag-Zn	10	
Pile à combustible à méthanol-air	4,28	4,28

En tant que sources d'énergie de longue durée, les piles à air-méthanol peuvent être employées par exemple dans les applications suivantes: sources d'énergie pour bouées de signalisation [15, 16]; alimentation des relais de télévision, des stations-relais de radio et de téléphone, d'installations de signalisation le long des voies ferrées non électrifiées et autres voies de transport ainsi que dans les stations météorologiques. Nous avons essayé déjà avec succès quelques-unes de ces applications ou nous sommes en train de le faire. Il faut s'attendre à ce que les piles à air-méthanol revêtent une grande importance pratique pour ces applications.

(A.G.) HEINZ GÜNTHER PLUST

Bibliographie

[1] H. G. PLUST: La production directe d'énergie électrique par les piles à combustibles. *Rev. Brown Boveri*, vol. 49 (1962) n° 1/2, p. 3 à 19.

[2] I. TAITELBAUM: Studien über Brennstoffketten. *Z. f. Elektrochem., Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, vol. 16 (1910), p. 286.

[3] M. Janes: *Trans. Electrochem. Soc.*, vol. 77 (1940), p. 411.

[4] E. Justi et A. Winsel: Fuel Cells – Kalte Verbrennung. Ed. Steiner, Wiesbaden 1962.

[5] H. Spengler et G. Grüneberg: Brennstoffelemente bei niederen Temperaturen. *Dechema-Monogr.*, vol. 38 (1960), p. 244, n° 519.599.

[6] N. Sakikawa et A. Kuroda: Research on fuel cells with methanol for fuel. *J. Chem. Soc. Japan*, vol. 66 (1963), p. 1182.

[7] W. Vielstich: Brennstoffelemente. *Verlag Chemie GmbH.*, Weinheim, Bergstr., 1965.

[8] E. Joachim, B. Struck et W. Vielstich: non publié. H. Lauer: Thèse 1961, mentionnée dans [7], p. 50.

[9] F.G. Will et C.A. Knorr: Untersuchung des Auf- und Abbaues von Wasserstoff- und Sauerstoffbelegungen mit einer neuen instationären Methode. *Z. f. Elektrochem.*, vol. 64 (1960), p. 258 et 270.

[10] W. Vielstich: Zur qualitativen Analyse mit der potentiostatischen Dreieckspannungsmethode. *Z. f. Instrumentenkunde*, vol. 71 (1963), p. 29 à 36.

[11] W. Vielstich: Zum Mechanismus der elektrochemischen Oxydation von Methylalkohol. *Chem. Ing. Tech.*, vol. 35 (1963), p. 362 à 367.

[12] N. Sakikawa, A. Kuroda et T. Abe: Research on fuel cells with alcohols in liquid phase. *J. Chem. Soc. Japan*, vol. 66 (1963), p. 1186.

[13] O. Bloch, M. Prigent et J.C. Balaceanu: The Electrochem. Soc., Meeting Indianapolis, n° 116.

[14] D.G. Grimes, I.N. Murray et H.M. Spengler: Studies of the anodic character of the mixed nobel metal catalyst: Platinum and Palladium. *The Electrochem. Soc.*, Meeting Washington, 12 à 15 oct. 1964.

[15] H.J. Haase, W. Vielstich, H.G. Plust et E. Guth: A methanol-air element as current source for sea markers. VII. Int. Conf. on Light. a. other aids to navigation, Rome, mai 1965, rapport 4–1–5.

[16] C.E. Heath: The methanol-air fuel cell. Proc. 17. Annual Power Source Conf., 21 mai 1964, p. 53.

Problèmes de mélange des gaz dans le cas des piles hydrogène-oxygène avec circulation de gaz à travers l'électrolyte

621.352.6

Le fonctionnement correct d'une pile à combustible à H_2/O_2 suppose que la cloison se trouvant entre les électrodes est perméable à l'électrolyte et imperméable cependant aux gaz entrant en jeu. L'article traite des problèmes en rapport avec le mélange de gaz et des résultats quantitatifs obtenus avec un appareil d'essais.

Dans des piles fonctionnant aux basses températures avec un électrolyte liquide et des gaz hydrogène et oxygène, on peut employer des électrodes à gaz hétéroporeuses qui permettent le passage d'une partie des gaz non utilisée électrochimiquement à travers l'électrolyte [1][1]. Un tel système ne peut travailler économiquement que si l'on arrive à éviter le mélange des gaz non utilisés et à les récupérer séparément pour les diriger de nouveau sur les électrodes correspondantes. A cette fin, l'espace contenant l'électrolyte doit être divisé en deux compartiments égaux par une cloison étanche aux gaz et perméable à l'électrolyte. De tels matériaux sont connus sous forme de membranes poreuses en matières plastiques, par exemple en polyéthylène. Il faut alors procéder à des essais pour voir dans quelle mesure le mélange de gaz se fait à travers cette membrane.

La figure 1 montre schématiquement un élément avec deux électrodes formant un appareil, avec deux systèmes de conduites de gaz séparés, qui a fait l'objet d'essais de laboratoire devant fournir des informations sur des mélanges gazeux possibles. La figure 2 montre l'installation complète.

[1] Nombres entre crochets, voir la bibliographie, p. 20.

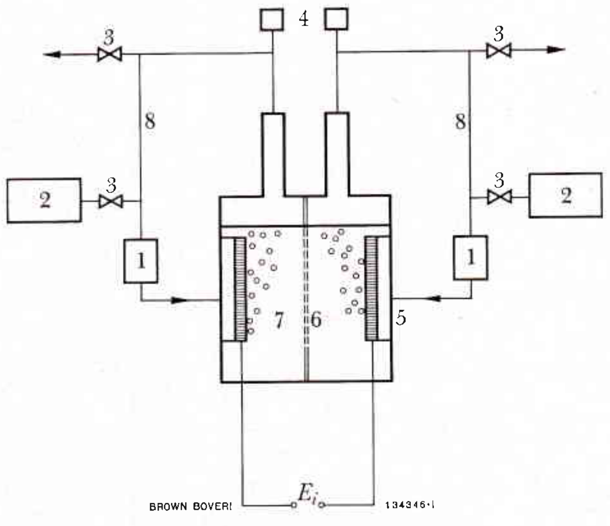


Fig. 1. – Schéma d'un montage pour l'étude de mélange de gaz

1 = pompe
2 = réservoir
3 = valves
4 = dispositif de mesure de pression
5 = électrodes
6 = diaphragme
7 = électrolyte
8 = circuit de gaz
E_i = f.é.m. produite

Description de l'appareillage

Les mesures ont été effectuées sur huit éléments, en série, tandis que les conduites d'amenée et de départ des gaz étaient en parallèle. Chaque élément était constitué d'un récipient en plexiglas dont les parois opposées étaient munies d'électrodes rondes, ayant chacune une surface de 10 cm². Entre ces deux parois se trouvait une cloison en plexiglas partageant en deux parties égales l'électrolyte et l'enceinte de gaz se trouvant au-dessus. Cette cloison était munie, à la hauteur des deux électrodes, se trouvant face à face, d'une membrane poreuse en polyéthylène, d'une très fine porosité, ayant une surface de 10 cm² aussi et une épaisseur d'environ 1 mm. Les pores de ce matériau avaient des diamètres < 50 microns et ne permettaient le passage d'aucune bulle visible. Dans le cas d'électrodes à hydrogène, il s'agissait de corps frittés métalliques du type MSK à base de nickel, rendus, d'une façon appropriée, inattaquables par l'oxygène [2]. Comme électrodes à oxygène, on a employé des corps frittés à base d'argent. Les gaz en excès étaient pompés à travers une conduite collectrice refroidie par eau, à l'aide d'une pompe à membrane et

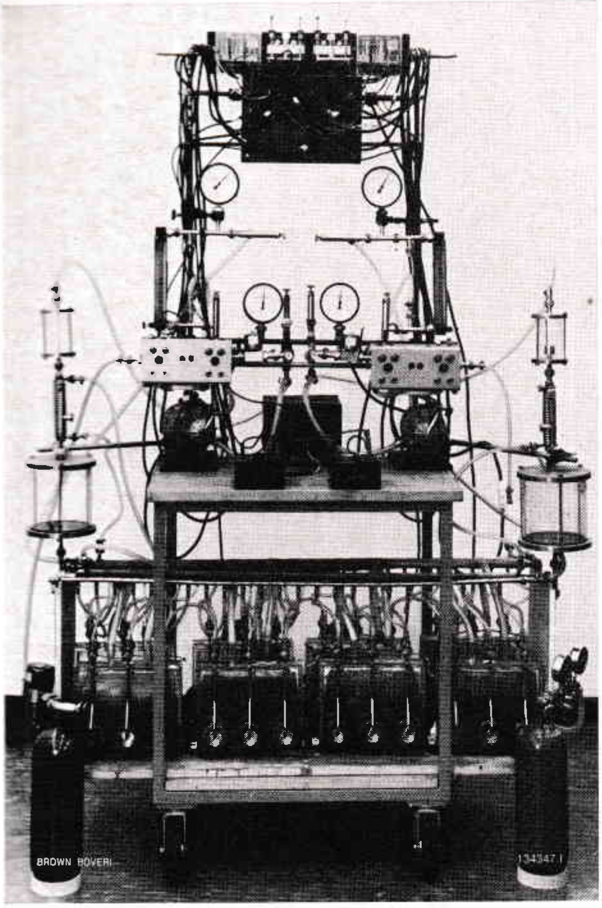


Fig. 2. – Un montage de laboratoire pour l'étude de mélange de gaz

comprimés à une pression de sortie d'environ 0,2 kg/cm² et conduits de nouveau sur les électrodes. Chaque circuit de gaz constituait un circuit à part (indépendant) et était branché, par l'intermédiaire d'une valve magnétique, à un réservoir à gaz sous une pression plus élevée. Lorsque la pression de gaz baissait du côté basse pression, un dispositif commandait l'ouverture de cette valve et la maintenait ouverte jusqu'à ce que les pressions fussent de nouveau égales.

Comme électrolyte, on a utilisé une solution de KOH 6 N. Les piles fonctionnaient à 80 °C avec 1,5 à 3 A correspondant à une densité de courant de 50 à 100 mA/cm².

Exécution des essais

Au début de chaque essai, l'appareil était mis en fonctionnement avec l'hydrogène et l'oxygène de telle sorte que les gaz après le rinçage de l'enceinte de l'électrolyte échappaient à l'air libre afin d'éliminer l'air des chambres et des conduites. Ensuite les systèmes de circulation étaient raccordés et les piles mises en charge.

Après quelques heures de service, on prélevait des échantillons dans les deux systèmes de circulation et on procédait à l'analyse de la composition des gaz à l'aide d'un spectrographe de masse. La comparaison de composition, également en tenant compte de la composition originale des gaz provenant du réservoir, permettait de déterminer l'importance des gaz mélangés.

Comme un premier essai montrait, la concentration de l'oxygène dans le compartiment d'hydrogène n'augmentait pas, mais au contraire elle décroissait, ce qui conduisait à la conclusion qu'une transformation d'oxygène avait lieu à l'électrode à hydrogène. On a utilisé dans un autre essai environ 4 % d'argon afin de marquer le gaz du circuit à oxygène.

Résultats et conclusion

Les résultats des deux essais sont représentés aux tableaux I et II.

TABLEAU I

Mélange de gaz H_2 et O_2 en fonction de la durée de service

Echantillon de gaz prélevé dans le circuit	Composition de l'échantillon de gaz en % de mole			
	% H_2	% O_2	% N_2	% Ar
H_2 après 0 h de fonct.	le restant	≤ 0,02	0,08	≤ 0,003
H_2 après 24,5 h de fonct.	le restant	< 0,01	2,8	0,007
H_2 après 45 h de fonct.	le restant	< 0,01	4,9	0,01
O_2 après 0 h de fonct.	0,3	le restant	0,2	0,14
O_2 après 24,5 h de fonct.	3,5	le restant	1,7	0,8
O_2 après 45 h de fonct.	5,8	le restant	2,9	1,4

Relatif au tableau I

Côté hydrogène: La teneur en oxygène ne croît pas, au contraire, elle décroît, ce qui est expliqué ci-dessus. Ici, il est important que les électrodes MSK utilisées soient inattaquables par l'oxygène.

La présence de faibles quantités d'azote observée par analyse spectrographique permet de conclure au manque d'étanchéité complète (probablement dans

la pompe à membrane), ce qui n'est pas important pour l'interprétation des résultats.

Côté oxygène: L'augmentation de la teneur en hydrogène après 24,5 et 45 h permet de calculer la quantité d'hydrogène ayant traversé la membrane. Pour un volume total de gaz du circuit d'oxygène d'environ 5 l (enceinte à gaz, espaces morts au-dessus de l'électrolyte, conduites, réservoir de compensation), on obtient une augmentation moyenne de 6,0 à 6,5 cm³ de H_2/h. Si on rapporte cette quantité à la surface totale de la membrane (240 cm²), on obtient 0,025 à 0,027 cm³ d'hydrogène transporté par cm² de membrane et par heure. Une comparaison de cette quantité avec la quantité d'hydrogène utilisée lors du fonctionnement à 50 mA/cm² (20,9 cm³ par cm² et par heure) montre que les pertes sont insignifiantes.

Au cours du deuxième essai, on faisait fonctionner l'appareil, d'abord, pendant cinq heures avec de l'hydrogène pur et un mélange d'oxygène-argon (3,8 % d'argon), les gaz en excès pouvant s'échapper des enceintes de l'électrolyte. Ensuite on employait de l'oxygène pur avec le circuit de recyclage.

TABLEAU II

Mélange des gaz H_2 et O_2 marqué à l'argon en fonction de la durée de service

Echantillon de gaz prélevé dans le circuit	Composition en % de mole			
	H_2	O_2	N_2	Ar
H_2 après 0 h de fonct.	le restant	⩽ 0,02	6,6	0,1
H_2 après 64 h de fonct.	le restant	⩽ 0,02	10,6	2,5
H_2 après 72 h de fonct.	le restant	⩽ 0,02	11,0	2,8
O_2 après 0 h de fonct.	7,2	le restant	12,4	3,8
O_2 après 64 h de fonct.	8,6	le restant	14,3	5,1
O_2 après 72 h de fonct.	8,8	le restant	14,6	5,2

Relatif au tableau II

Côté hydrogène: Tandis que la teneur en oxygène restait au-dessous de 0,02 % comme dans l'essai précédent, la teneur en argon atteignait au contraire 2,8 % après 72 h, ce qui correspond à une augmentation en argon de 135 cm³ ou à 1,9 cm³/h. Lorsqu'on part de l'hypothèse simplificatrice suivant laquelle les processus de transport à travers les membranes sont identiques pour l'oxygène et l'argon, on obtient, en tenant compte des pressions partielles différentes des deux gaz un transport d'oxygène de 3000 cm³ en 72 heures, ou 0,17 cm³ d'oxygène par heure et par cm² de la membrane. Si l'on prend comme référence la quantité d'oxygène transformée avec une densité de courant de 50 mA/cm² (10,4 cm³ par cm² et par heure), on obtient une perte de 1,6 %.

Côté oxygène: L'augmentation de la teneur en hydrogène des échantillons de gaz confirme les résultats de l'essai précédent. La faible augmentation de teneur en argon peut être expliquée comme suit: même l'oxygène normal provenant de bouteille d'acier sans adjonction d'argon qui était employé pendant les 72 heures du second essai, contenait de faibles quantités d'argon, s'enrichissant avec le temps dans le système de circulation. Au contraire, les quantités d'argon qui pénétraient dans l'appareil avec l'air à cause de manque d'étanchéité (voir la teneur en azote) sont négligées, étant donné que le rapport d'azote à l'argon dans l'air est de 80:1.

(A.G.) CARL GEORG TELSCHOW

Bibliographie

[1] H. G. PLUST et C. G. TELSCHOW, cité dans W. Vielstich Brennstoffelemente, Edit. Chemie, Weinheim 1965, p. 154.

[2] H. G. PLUST: State of development in the field of fuel cells. Proc. of the IEEE 51 (5) 790 (1963).

Batterie de piles à combustible à haute température avec électrolyte en céramique

621.352.6

Tandis que la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique, à l'aide de piles à combustible à basse température avec des électrolytes liquides fonctionnant à des températures inférieures au point d'ébullition de ces derniers est entrée d'ores et déjà dans le domaine technique, depuis quelques années, une nouvelle possibilité de conversion de l'énergie chimique en énergie électrique se dessine par l'emploi d'électrolytes solides en céramique. La température de service des piles à combustible à électrolyte solide se situe à 800 à 1000 °C. Dans de telles piles, en plus de H_2, l'oxyde de carbone (CO) peut également être transformé électrochimiquement. A cet effet, on peut transformer des hydrocarbures en CO à l'aide d'un catalyseur placé en amont de la batterie de piles à électrolyte solide; étant donné qu'il y a création de chaleur dans la batterie, cette conversion ne demande pas d'énergie calorifique supplémentaire. L'article ci-dessous traite du calcul des tensions de batterie et de cellule ainsi que du rendement d'un ensemble composé d'un convertisseur d'hydrocarbures et d'une batterie de piles à combustible à électrolyte solide. Il est démontré qu'une grande partie de la chaleur contenue dans les gaz évacués doit être récupérée dans un échangeur de chaleur afin que le bilan thermique soit positif. Il traite, de plus, des recherches concernant les électrolytes, des problèmes technologiques relatifs à l'assemblage de différentes pièces constitutives de batteries et des mesures de courant en fonction de la tension sur une pile d'essais avec électrodes de platine. D'autres possibilités d'utilisation d'électrolytes solides, conducteurs anioniques, sont succinctement décrites.

Introduction

On a déjà parlé, dans cette revue [1][1], des avantages et des difficultés de la transformation de l'énergie chimique en énergie électrique à l'aide de piles à combustible, des différents types de piles ainsi que des recherches sur les piles à basse température du type H_2–O_2. Entre-temps, on a accordé un intérêt croissant à un nouveau type de pile, une pile à combustible travaillant à environ 900 °C avec un électrolyte solide, conducteur anionique. Avec une telle pile, comme cela ressort des travaux d'autres chercheurs ainsi que de nos propres travaux, on peut atteindre des densités d'énergie très élevées. Dans l'enceinte chaude de la pile, on peut introduire directement des hydrocarbures comme combustible, lorsqu'on prend la précaution d'assurer leur transformation en hydrogène et en oxyde de carbone. L'utilisation d'un électrolyte solide est également avantageuse au point de vue de la fabrication. En effet, à cause des difficultés techniques que l'on rencontre aux températures élevées, on n'a pas encore construit – contrairement aux piles à combustible à basse température – de grosses batteries. En considération de la simplicité de conception de la pile à combustible à électrolyte solide et aussi à cause des avantages mentionnés par rapport aux types de batteries connus à ce jour, il semble éminemment rentable de vaincre ces difficultés.

Cet exposé doit donner une idée des problèmes inhérents aux piles à électrolyte solide ainsi que des efforts déployés par la Société Brown Boveri pour améliorer les caractéristiques de telles piles.

Les travaux de mise au point des piles à haute température, avec électrolytes solides, conducteurs anioniques, n'ont commencé sur une grande échelle que depuis quelques années, bien que les prévisions théoriques les concernant aient existé bien avant. En principe, la découverte de Nernst [2] en 1900, que certains mélanges d'oxydes conduisent le courant électrolytiquement, donnait la possibilité de construire une pile à combustible à électrolyte solide. Nernst mit au point aussi des corps frittés à base d'oxyde de zirconium avec addition d'autres oxydes métalliques, par exemple, le mélange bien connu dit de Nernst ($0{,}85\,ZrO_2 + 0{,}15\,Y_2O_3$), [3], qui appartient aujourd'hui encore au groupe des céramiques, avec une très bonne conductibilité. En effet, à cette époque, on ne connaissait pas encore que la conduction est due uniquement aux ions d'oxygène et non pas aux cathions ou, en partie, aux électrons. C'est seulement en 1943 que Wagner [4] et plus tard Hund [5] montraient que dans les

[1] Nombres entre crochets, voir la bibliographie, p. 30.

mélanges d'oxydes ZrO_2-MgO, ZrO_2-CaO et ZrO_2-Y_2O_3, il s'agissait des réseaux avec des lacunes d'oxygène. Enfin, c'est en 1954 qu'on prouva directement, par une méthode faisant appel à la spectroscopie de masse, que dans le cas du système ZrO_2-Y_2O_3, le courant est transporté par des ions d'oxygène [6].

La possibilité d'employer des électrolytes solides, dans la fabrication des piles à combustible, était exposée pour la première fois par Schottky en 1935 dans une étude théorique [7]. Les premiers essais furent effectués par Baur et Preis en 1937/38 à Zurich [8]. A cette occasion, on s'est aperçu qu'avec

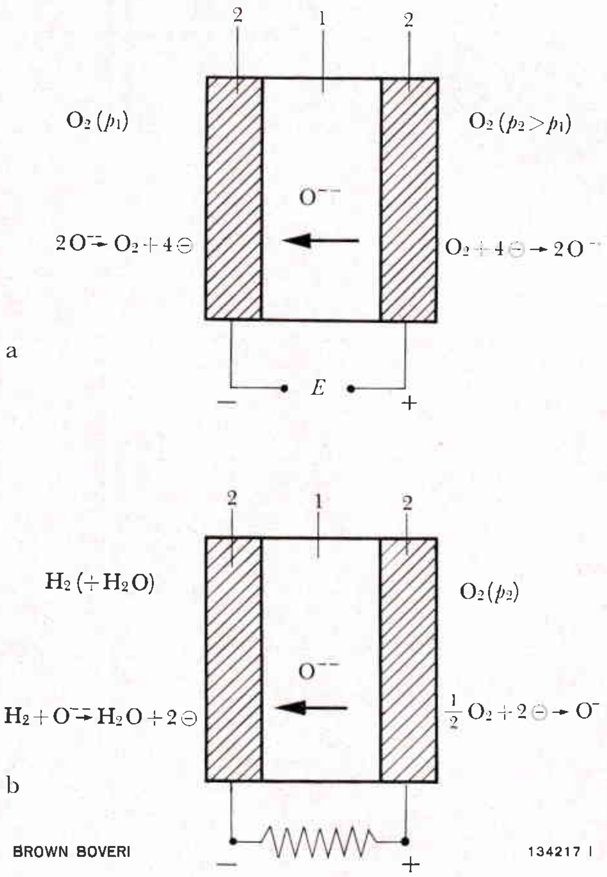


Fig. 1. – Représentation schématique d'une pile à concentration d'oxygène (a) et d'une pile à combustible (b) avec électrolyte solide, conducteur anionique

1 = électrolyte

2 = électrodes poreuses, conductrices d'électrons. Les réactions globales (la somme des réactions aux électrodes de droite et de gauche) sont: pour la pile à concentration: $O_{2(p_2)} \rightarrow O_{2(p_1)}$, pour la pile à combustible: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$.

les électrolytes et les électrodes existant à l'époque, la puissance volumique, que l'on pouvait obtenir, ne dépassait pas 1 W/dm³.

En 1957 Kiukkola et Wagner [9] utilisaient l'électrolyte ZrO_2-CaO pour la constitution de chaînes de corps solides qui leur permettaient de déterminer les caractéristiques des oxydes aux températures élevées. Le même électrolyte fut employé en 1961 par Weissbart et Ruka [10] dans une pile de mesure à pression partielle d'oxygène. Un an plus tard, ils proposaient l'emploi d'un électrolyte céramique pour la construction d'une pile à combustible à électrolyte solide [11]. Enfin, Binder entre autres [12] montrait en 1963 qu'il était possible, dans une pile à combustible à électrolyte solide avec convertisseur intégré, de transformer électrochimiquement les hydrocarbures. Depuis, on publie des travaux de plus en plus nombreux, portant sur la fabrication et l'emploi d'électrolytes solides, conducteurs anioniques, ainsi que sur les piles à combustible à électrolyte solide.

Considérations théoriques

Tension de cellule et tension de batterie

On peut fabriquer, très simplement, une pile à concentration d'oxygène à l'aide d'un électrolyte solide, conducteur anionique. La figure 1 a représente, schématiquement, une telle pile. Les deux faces d'une plaque constituée par le matériau électrolytique sont munies d'électrodes conductrices d'électrons, par exemple d'électrodes platinées. Si la pression partielle d'oxygène à gauche p_1 est différente de celle de droite $p_2 > p_1$, on mesure une tension entre les deux électrodes. L'apparition de cette tension peut s'expliquer de la façon suivante.

Le système tend à se placer dans l'état énergétique le plus bas, autrement dit, les pressions partielles d'oxygène tendent à s'égaliser. Aussi longtemps qu'aucun échange n'est possible par l'intermédiaire de la phase gazeuse, cette égalisation ne pourra se faire qu'à travers l'électrolyte. Cela se fait par des ions d'oxygène O^{2-} qui se forment à droite à partir de l'oxygène O_2 en empruntant des électrons ⊖ à l'électrode. Les ions ainsi formés se déplacent à travers l'électrolyte vers l'électrode de gauche, où, en perdant leurs électrons, ils se transforment en molécules d'oxygène. Ce processus a lieu, en effet, dans un temps très court et dure jusqu'à l'apparition,

entre les électrodes, d'une tension suffisamment grande pour empêcher d'autres porteurs de charges de se déplacer. La tension d'équilibre E s'obtient à partir de la considération énergétique suivante.

Pour le transport d'une mole d'oxygène de droite à gauche, le travail électrique nécessaire pour remonter le champ électrique est $E \cdot 4F$ (F = nombre de Faraday: le facteur 4 apparaît parce qu'à partir d'une molécule d'oxygène se forment deux ions O^{2-}, autrement dit quatre électrons sont reçus), d'autre part le travail fourni par la détente de gaz est $\int_{p_1}^{p_2} V \, dp$ ($V = V_{gauche} \gg V_{droite}$). Ces deux quantités de travail doivent être égales, c'est-à-dire:

$$4\,F\,E = \int_{p_1}^{p_2} V \, dp \tag{1}$$

Si on tient compte de la loi des gaz parfaits $V = RT/p$ (R = constante des gaz parfaits, T = température absolue) et si l'on intègre le second membre de la relation (1), on obtient:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_2}{p_1} \tag{2}$$

La différence entre une pile à concentration d'oxygène suivant la figure 1a et une pile à électrolyte solide selon la figure 1b réside uniquement en ceci: la pression plus basse d'oxygène côté gauche est établie par l'amenée du combustible et non pas par l'amenée d'oxygène sous une pression partielle basse. S'il se trouve, à gauche, un mélange de H_2 et H_2O, il s'établit une pression partielle d'oxygène

$$p_1 = K_p^{-2} \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^2 \tag{3}$$

qui résulte de l'équilibre des gaz $H_2 + 1/2\, O_2 \rightleftarrows H_2O$ suivant la loi d'action des masses. Comme l'enthalpie de réaction libre ΔG est reliée à la constante d'équilibre K_p par la relation

$$-\Delta G = RT \ln K_p,$$

la tension de la pile représentée à la figure 1b résulte des relations (2) et (3):

$$E = \frac{RT}{4F} \ln p_2 - \frac{\Delta G}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} - \varepsilon \tag{4}$$

Le terme ε ajouté au second membre de l'équation (4), tient compte du fait que lorsqu'on fait débiter la cellule, des phénomènes de polarisation apparaissent. Le premier terme signifie que pour une température de 900 °C, on obtient une tension de 41 m V plus petite lorsqu'au lieu d'oxygène on amène au contact de la cathode de l'air. Le troisième terme intervient avec une valeur positive pour $p_{H_2} > p_{H_2O}$ et une valeur négative pour $p_{H_2O} > p_{H_2}$. Si l'on emploie de l'oxygène pur sous 1 atm. et un mélange de combustible $H_2:H_2O = 1:1$, alors, la tension à vide est déterminée uniquement par le second terme, c'est-à-dire par l'enthalpie libre de réaction.

La répartition de tension d'une batterie constituée de n cellules peut être calculée à l'aide de l'équation (4), le gaz combustible parcourant l'une après l'autre toutes les cellules de la batterie. Dans une telle batterie, le gaz combustible sortant de la cellule k, enrichi en produit de combustion, entre dans la cellule $k+1$, par quoi la tension donnée par $k+1$ [troisième terme du second membre de la relation (4)] devient plus petite que celle de la cellule k. Le cas où la première cellule reçoit du combustible pur, par exemple de l'oxygène et le courant électrique parcourant toutes les piles est

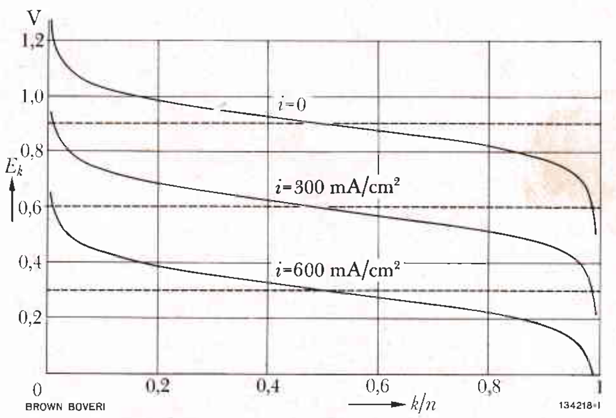


Fig. 2. – Tension E_k de la k-ième cellule d'une batterie de piles à combustible à n cellules à électrolyte solide, dans laquelle les cellules sont en série électriquement et au point de vue de la circulation de gaz, en fonction du numéro de cellule k

On a supposé que le gaz pénétrant dans la première cellule est de l'hydrogène pur dont la transformation en H_2O est complète quand il arrive à la dernière cellule. Température de fonctionnement = 900 °C, épaisseur d'électrolyte = 1 mm, résistivité d'électrolyte (ZrO_2 + 10 mole % Y_2O_3) = 20 Ω cm. Les lignes en trait interrompu correspondent à la tension moyenne de cellule.

Abscisse: numéro de cellule k/nombre de cellules n
Ordonnée: tension de cellule E_k

choisi tel que le gaz combustible est transformé entièrement en produit de combustion dans la n-ième cellule est particulièrement intéressant. On a porté sur la figure 2 le résultat d'un calcul pour trois densités de courant, à savoir: 0, 300 et 600 mA/cm². On suppose que la polarisation qui apparaît dans l'équation (4) n'est provoquée que par la chute de tension ohmique dans l'électrolyte, ce que l'on peut écrire

$$\varepsilon = i \cdot \varrho \cdot d \quad (5)$$

(i = densité de courant, ϱ = résistivité d'électrolyte, d = épaisseur d'électrolyte). Comme on le verra plus loin, c'est le cas en première approximation.

D'après le calcul, la tension totale E d'une batterie, fonctionnant selon les conditions ci-dessus, est donnée par

$$E = n\left(\frac{RT}{4F}\ln p_2 - \frac{\Delta G}{2F} - i\varrho d\right) \quad (6)$$

La tension moyenne de batterie est donnée par le trait interrompu de la figure 2.

Jusqu'ici, on a supposé que le combustible employé était de l'hydrogène. En pratique, on ne voudrait naturellement pas utiliser un combustible aussi cher. Les hydrocarbures se présentent particulièrement avantageux; en effet, on peut, dans un convertisseur intégré thermiquement dans la batterie à combustible, les transformer à l'aide d'un catalyseur suivant la formule

$$C_\nu H_{2(\nu+1)} + \nu H_2O \longrightarrow \nu CO + (2\nu + 1)\,H_2 \quad (7)$$

en oxyde de carbone et en hydrogène [12]. Les produits CO et H_2 sont ensuite conduits à l'électrode à combustible et utilisés électrochimiquement. Le calcul de la tension résultant de la combustion de CO est basé sur les mêmes considérations que celles employées déjà pour H_2. Dans les équations (3) et (4) intervient alors le rapport p_{CO}/p_{CO_2} au lieu de p_{H_2}/p_{H_2O}. Les tensions dans les deux cas sont presque égales lorsque les rapports des pressions (combustible)/(produit de combustion) sont les mêmes.

Au contraire, la tension d'une batterie fonctionnant avec les hydrocarbures transformés est inférieure à la tension d'une batterie fonctionnant avec H_2, et ceci parce que la transformation ne peut pas avoir lieu stœchiométriquement selon la formule (6), et qu'il faut un traitement avec un excédent de vapeur d'eau. Ainsi, il entre déjà, dans la première cellule, du gaz combustible contenant de H_2O et à cause du troisième terme de l'équation (4) une diminution de la tension a lieu. La quantité de vapeur d'eau supplémentaire nécessaire doit être déterminée expérimentalement.

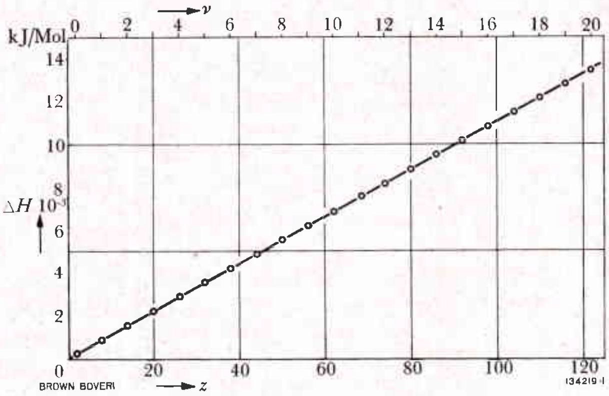


Fig. 3. - Enthalpie de combustion ΔH des hydrocarbures saturés $C_\nu H_{2(\nu+1)}$ en fonction du nombre $z = 6\nu + 2$, à 25°C

Abscisse, en haut: ν, nombre d'atomes de carbone dans l'hydrocarbure
Abscisse, en bas: nombre d'électrons $z = 6\nu + 2$
Ordonnée: enthalpie de combustion ΔH

Rendement

Le rendement, ou encore le rapport de la puissance électrique obtenue à l'énergie chimique introduite par unité de temps dans le cas d'une pile à combustible avec le couple hydrocarbure-électrolyte solide peut s'obtenir pour des conditions idéales. Par conditions idéales, on entend que la perte de tension, causée par la transformation de l'hydrocarbure suivant la formule (7) avec excédent de vapeur d'eau, est négligeable et que la polarisation est provoquée seulement par des pertes ohmiques dans l'électrolyte [relation (5)]. Alors, pour le rendement on obtient

$$\eta = \frac{RT\cdot \ln p_2/4 - \Delta G/2 - i\,\varrho\cdot d\cdot F}{|\Delta H|/z} \quad (8)$$

ΔG est l'enthalpie libre de combustion de l'hydrogène dans les équations (4) et (6), ΔH, l'enthalpie de combustion de l'hydrocarbure et $z = 6\nu + 2$, le nombre des électrons cédés à l'électrode à combustible lors de la combustion électrochimique des produits de réaction [second membre de la formule (7)].

Dans la figure 3, on a porté l'enthalpie de combustion des alkanes ΔH en fonction de z. Pour la représentation, on prend la valeur commune à tous les alkanes $\Delta H/z = 110$ kJ/mole. A l'aide de cette valeur et la relation (8), on peut calculer le rendement théorique. Le tableau ci-dessous indique η calculé pour différentes valeurs de $i\,\varrho\,d$.

Rendement η d'une batterie à combustible à électrolyte solide fonctionnant avec un hydrocarbure transformé

$\varrho = 20\ \Omega$cm	i [mA/cm²]	0	300	600
$d = 0{,}05$ cm	η [%]	78,9	52,6	26,3

De tels rendements peuvent-ils être atteints approximativement? Cela doit être vérifié expérimentalement.

Bilan thermique

On peut se représenter de la façon suivante le maintien de la température élevée, nécessaire au fonctionnement d'une batterie à combustible à électrolyte solide avec convertisseur d'hydrocarbure intégré. La chaleur nécessaire à la réaction endothermique (7) est fournie par la batterie à combustible qui produit de la chaleur par suite des réactions électrochimiques qui ont lieu en son sein. A cet effet, le convertisseur qui ne prend que peu de place par rapport à la batterie à combustible doit être couplé thermiquement avec celle-ci. Mais alors, le reste de la chaleur produite par la batterie ne suffit plus au chauffage des gaz amenés au convertisseur et à la batterie. Afin de compenser les pertes de chaleur causées par rayonnement et par conduction, il faut employer un échangeur de chaleur entre les circuits d'amenée et de départ.

Si l'on admet que l'on introduit deux fois plus d'air qu'il n'est nécessaire pour une utilisation électrochimique complète du combustible et 2,5 fois plus d'eau qu'il en faut stœchiométriquement pour la conversion de l'hydrocarbure et que l'on travaille à une température de 900 °C, alors pour obtenir des rendements de 60 et de 40 %, respectivement plus de 72 et de 60 % de la chaleur des gaz évacués doivent être échangés. Cela veut dire que ces gaz ne doivent avoir, à la sortie, que des températures maximales, respectivement de 250 et de 360 °C. L'échangeur de chaleur doit être d'autant plus grand que le rendement que l'on veut atteindre est plus élevé. La puissance volumique élevée que l'on peut obtenir avec les piles à haute température est réduite par la nécessité d'utiliser un échangeur de chaleur. Le bilan thermique peut être amélioré aux températures de fonctionnement plus basses.

Problèmes expérimentaux

Il résulte des considérations précédentes que pour obtenir un rendement élevé et une grande puissance volumique, il faut utiliser un électrolyte, bon conducteur et ne conduisant que d'ions d'oxygène et que, en dehors de la chute de tension ohmique dans l'électrolyte, les chutes de tension aux électrodes soient inexistantes ou tout au moins très faibles. Trouver des électrolytes bons conducteurs et des électrodes appropriés est alors un problème important qui ne peut être résolu qu'expérimentalement. Les bonnes propriétés exigées devraient, autant que possible, être présentes aux basses températures et ceci à cause d'un bilan thermique et des avantages technologiques plus favorables. De plus, les problèmes technologiques comme par exemple la mise au point d'éléments en céramique avec joints étanches aux gaz font partie des tâches qui doivent être abordées avant de penser à la fabrication d'une batterie.

Electrolyte

D'après l'état actuel des recherches, l'oxyde de zirconium stabilisé est l'électrolyte solide le mieux approprié pour la conduction d'ions d'oxygène. L'adjonction de stabilisateurs est nécessitée par le fait que l'oxyde de zirconium (ZrO_2) est monoclinique au-dessous de 1100 °C et tétragonal au-dessus, et parce qu'il devient cassant au passage par la température de transformation par suite de changement de volume. L'addition d'autres oxydes, tels que MgO, CaO, Y_2O_3 ou d'oxydes des terres rares (comme stabilisateurs) dans une proportion de 10 à 20 mole %, permet d'élaborer, par frittage, des corps céramiques qui restent dans une phase cubique (réseau de fluorine) à toutes les températures comprises entre la température ambiante et la température de fusion ($\approx$ 2700 °C). Ces céramiques restent stables, parce qu'il n'y a pas de changement de phase.

Le diagramme de phases du système ZrO_2 – stabilisateur (MO) donne des informations sur la

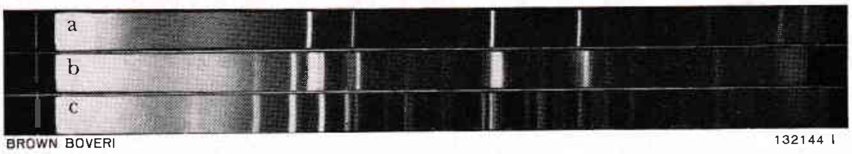


Fig. 4. – Diagramme obtenu par diffraction de rayons X

a: ZrO_2 stabilisé
b: ZrO_2 avec destruction partielle de la stabilité

stabilité. Les expériences correspondantes sont conduites de telle sorte que des mélanges frittés de ZrO_2 – MO soient soumis à l'action d'un chauffage de longue durée au cours duquel un équilibre thermodynamique correspondant à la température de chauffage s'établit. Lors du refroidissement jusqu'à la température ambiante, l'équilibre se maintient, ce qui permet l'étude de la distribution des phases par une méthode de diffraction des rayons X.

Le diagramme de phases du système ZrO_2–Y_2O_3 montre que les cristaux mixtes cubiques conservent leur phase unique jusqu'à la température ambiante. Quelques essais avec le composé 85 mole % ZrO_2 + 15 mole % Y_2O_3 montrent que, après un chauffage à 1000 °C pendant 1100 h, seule est visible la phase cubique comme avant le chauffage.

Il en est de même avec le diagramme de phases du système ZrO_2–CaO; cependant, Smoot et King ont montré [15] que la pureté des matériaux initiaux joue un certain rôle dans les propriétés des corps frittés. A cause de formation de composés à partir du stabilisateur CaO et des impuretés (telles que SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3), il est possible d'entrer dans le domaine à deux phases. Dans ce cas, l'équilibre est détruit; ce qui a été confirmé aussi par nos propres essais: la figure 4 montre en (a) le diagramme de diffraction de la phase purement cubique de ZrO_2 du commerce, pas très pur, à la livraison, avec stabilisateur CaO, en (b), l'apparition de la phase monoclinique après un traitement thermique de 120 heures à 1000 °C et en (c), le diagramme de ZrO_2 pur, monoclinique comme diagramme de référence. Par contre, les matériaux d'une pureté plus grande et soumis au même traitement thermique montraient toujours la phase purement cubique.

Il s'ensuit que l'on obtient par la stabilisation de la phase cubique, par suite de la formation de cristaux mixtes, une céramique résistant aux changements de température et ayant de bonnes propriétés mécaniques. Les propriétés électriques, elles aussi, sont influencées favorablement.

Si l'on utilise par exemple du CaO comme stabilisateur, les ions Zr^{4+}, dans le réseau cristallin, sont remplacés en partie par des ions Ca^{2+}. Il en résulte que dans le réseau d'ions d'oxygène partiel, apparaissent, pour des raisons de neutralité électrique, un nombre de places déficitaires d'anions [5] correspondant au nombre de molécules de CaO introduites. Le résultat est que les ions O^{2-}, par exemple dans un champ électrique, se déplacent d'une lacune à l'autre et ainsi le matériau devient conducteur d'ions d'oxygène. L'exactitude de cette présentation ressort des expériences de divers auteurs par exemple de Kingery [14] qui a pu calculer la résistivité à partir du coefficient de diffusion des ions O^{2-} dans $(ZrO_2)_{0,85}\,(CaO)_{0,15}$ obtenu expérimentalement.

A partir de ces considérations, on pourrait conclure que l'on obtient toujours un oxyde mixte conducteur anionique, si l'on remplace partiellement, dans le réseau cristallin d'un oxyde accepteur, les ions métalliques de valence élevée par des ions métalliques de valence plus basse. On peut, cependant, facilement reconnaître qu'en général ce n'est pas toujours le cas. Pour cette raison, il convient de considérer, non pas les ions d'oxygène O^{2-} chargés négativement, mais les lacunes d'ions d'oxygène $O_{\square}^{\cdot\cdot}$ comme porteurs de charges positives. On peut introduire dans ces lacunes du réseau cristallin de l'oxygène avec emploi d'électrons ⊖ ou la production de trous d'électrons ⊕ suivant les formules:

$$1/2\,O_2 + O_{\square}^{\cdot\cdot} \longrightarrow O_{\text{réseau}} - 2\ominus, \qquad (9\,a)$$

$$1/2\,O_2 + O_{\square}^{\cdot\cdot} \longrightarrow O_{\text{réseau}} + 2\oplus \qquad (9b)$$

Mais le nombre de lacunes d'oxygène est grandement régi par le nombre de cathions présents dans l'oxyde accepteur et est constant. Comme la loi d'action des masses est valable dans le cas des parties des équations (9), il en résulte pour les concentrations d'électrons $c_{\ominus}$ et des trous d'électrons $c_{\oplus}$ [16]

$$c_{\ominus} = K_{-}\,p_{O_2}^{-\frac{1}{4}}, \qquad (10a)$$

$$c_{\oplus} = K_{+}\,p_{O_2}^{\frac{1}{4}} \qquad (10b)$$

(K_{-} et K_{+} sont des constantes). Alors, il résulte que, dans un oxyde mixte, il n'y a en principe que des électrons comme porteurs de charges et que pour

une pression partielle d'oxygène basse, la concentration des électrons est élevée tandis que pour une pression partielle d'oxygène élevée la concentration des trous (d'électrons) est grande. C'est pourquoi l'oxyde est à conduction *n* aux basses pressions partielles d'oxygène et à conduction *p* aux pressions partielles d'oxygène élevées. Suivant la pression partielle d'oxygène, les lacunes d'ions d'oxygène, les électrons et les trous d'électrons contribuent différemment à la conductivité globale, ce qui est illustré par la figure 5. De ce point de vue, on doit considérer la conductivité due aux ions d'oxygène comme un cas particulier. Dans le cas de ZrO_2 stabilisé avec CaO, la conduction *n* ne commence que pour des pressions partielles d'oxygène plus petites que 10^{-32} [16], et la conduction *p* que pour des pressions partielles d'oxygène supérieures à 1 atm., parce qu'à la pression atmosphérique, la conductivité due aux électrons est inférieure à 1% [22, 24].

Dans le cas de beaucoup d'autres oxydes, le domaine, dans lequel il y a conduction due aux ions d'oxygène, ne se trouvent pas aux pressions intéressantes ou bien il n'y a pas du tout une conduction due entièrement aux ions d'oxygène, comme par exemple avec MgO [16], parce que les deux branches correspondant aux conductions *p* et *n* se serrent de trop près (voir fig. 5).

Si seulement les ions d'oxygène contribuaient pour conduire le courant, comme c'est le cas de l'oxyde de zirconium stabilisé, alors la conductivité électrique devrait, suivant les représentations simples, être proportionnelle à la concentration du stabilisateur. Il en est ainsi pour les faibles concentrations. Dans le cas des concentrations élevées, la conductivité croît moins rapidement et passe par un maximum pour à peu près 10 mole % du stabilisateur. Un grand nombre d'expérimentateurs s'occupent à déterminer exactement ce maximum.

En plus de la concentration, la valeur de la conductivité dépend grandement du genre du stabilisateur. En dehors des oxydes déjà mentionnés, on peut citer par exemple Nd_2O_3, Sm_2O_3, Gd_2O_3, Yb_2O_3 et Sc_2O_3 qui peuvent être utilisés en tant que stabilisateurs [17, 18, 19]. La figure 6 représente, graphiquement, les conductivités mesurées par différents auteurs sur différents systèmes de ZrO_2–MO.

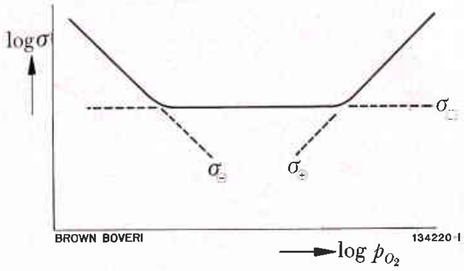


Fig. 5. – Conductivités globales et partielles des oxydes en fonction de la pression partielle d'oxygène (schématique) d'après Schmalzried [16]

———: conductivité globale
– – – –: σ□, σ⊖, σ⊕: conductivités partielles relatives respectivement aux lacunes d'ions d'oxygène, aux électrons et aux trous d'électrons.

Abscisse: logarithme de la pression partielle d'oxygène
Ordonnée: logarithme de la conductivité

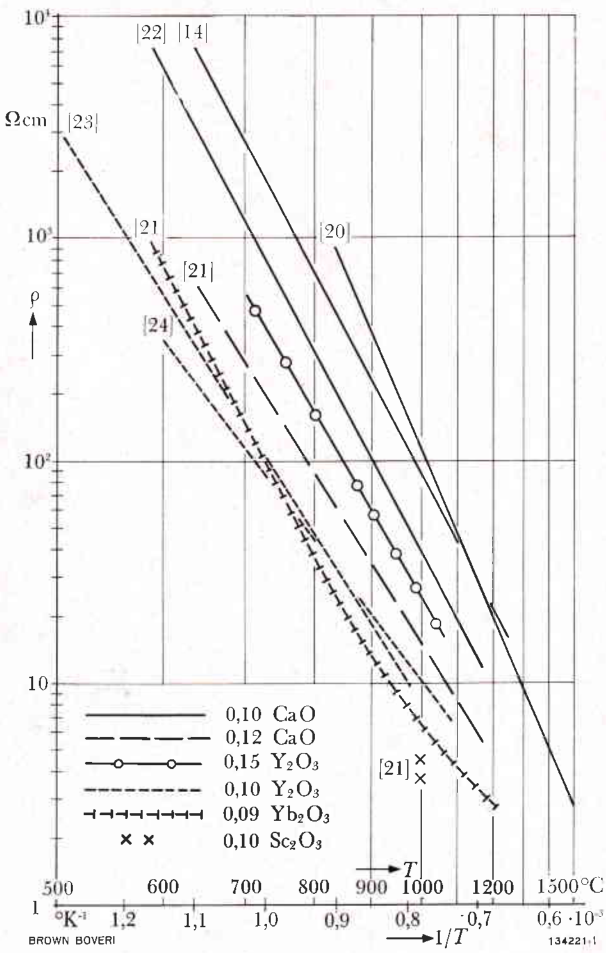


Fig. 6. – Variations de la résistivité de ZrO_2 en fonction de la température, avec différents stabilisateurs

Les chiffres indiqués sont ceux de la bibliographie, les petits cercles correspondent à nos propres mesures.

Abscisse, en haut: température en °C
Abscisse, en bas: l'inverse de la température
Ordonnée: résistivité

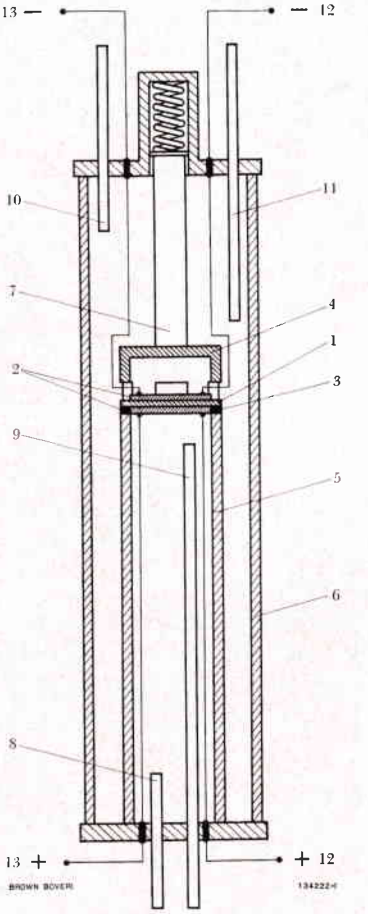


Fig. 7. – Cellule de mesure pour la mise au point des électrodes

1 = électrolyte
2 = électrodes
3 = joint d'étanchéité
4 = matière céramique
5 = tube en céramique
6 = tube en quartz
7 = tige de céramique
8, 9 = tubes d'amenée et d'évacuation pour le gaz combustible
10, 11 = tubes d'amenée et d'évacuation pour l'oxygène
12 = bornes pour la mesure de tension
13 = bornes pour la charge

On remarque que dans le cas du système ZrO_2–Sc_2O_3, on a mesuré jusqu'à maintenant les conductivités les plus faibles. D'autres résultats intéressants, dans ce domaine, peuvent être attendus dans un proche avenir.

Electrodes

La figure 7 représente un système qui est employé dans notre laboratoire pour les recherches portant sur les électrodes. Une plaque, en oxyde de zirconium stabilisé, pourvue d'électrodes sur ses deux faces, est pressé à l'aide d'un joint d'étanchéité sur un tube en céramique de façon à former deux enceintes à gaz séparées, auxquelles sont amenés l'oxygène et le gaz combustible. Si l'on utilise un mélange de H_2 et de H_2O, comme combustible, on mesure (à vide) entre les deux fils 12 une tension que l'on peut calculer à partir de la formule (4). Lorsque la cellule débite un courant, la tension diminue. La courbe I de la figure 8 montre la variation de la tension en fonction de la densité de courant d'une plaque de ZrO_2 stabilisé avec Y_2O_3 et munie de deux électrodes poreuses en platine (de telles électrodes furent exclusivement utilisées par d'autres expérimentateurs [11, 12, 23]). La forte chute de tension, pour les faibles densités de courant, est due probablement aux réactions avec transfert d'électrons indiquées dans la figure 1b. La partie linéaire est due à la résistance interne de l'électrolyte, c'est-à-dire à l'expression $\varepsilon = i\varrho d$ des équations (4) et (5). Cette chute de tension peut être diminuée par l'utilisation d'un électrolyte bon conducteur et de faible épaisseur.

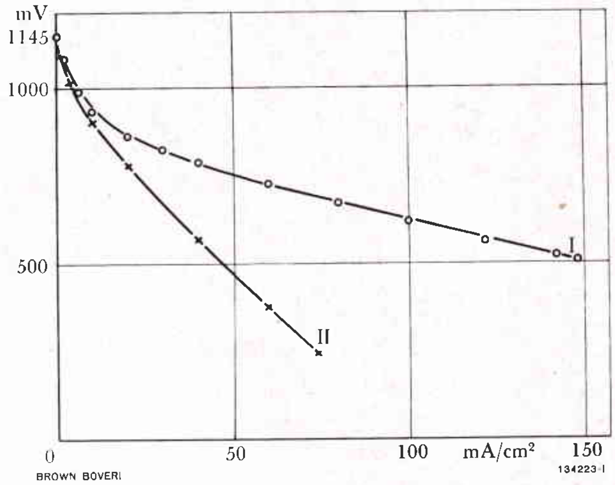


Fig. 8. – Caractéristiques tension-densité de courant

Température de fonctionnement: 900 °C, électrolyte: $(ZrO_2)_{0,91}$ $(Y_2O_3)_{0,09}$,
épaisseur d'électrolyte: 1,5 mm, électrodes: préparation à base de platine
oxydant: O_2, gaz combustible: $H_2 + 1{,}5\%$ H_2O
Abscisse: densité de courant
Ordonnée: tension

A cause des réactions globales $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2\ominus$ qui ont leur siège à l'anode, il existe une difficulté supplémentaire. Il s'agit de l'eau formée à la frontière des phases électrode–électrolyte, qui conduit à l'interruption du contact entre l'électrolyte et l'électrode de platine. C'est pourquoi la caractéristique courant/tension de la figure 8, relevée après un court-circuit qui a duré deux jours, est en dessous de celle qui fut relevée au début de ce court-circuitage.

Comme les essais préliminaires montrent, la polarisation provoquée par de faibles valeurs de densité de courant peut être probablement réduite par l'emploi d'autres électrodes. Du côté oxygène, l'électrode peut être par exemple en Fe_2O_3 ou en argent, du côté combustible, elle peut être en Ni, Fe, Cu, ou en métaux à point de fusion élevé ou encore en ZrC. Il est peut être avantageux de fixer ces matériaux d'électrode dans une couche poreuse de ZrO_2 stabilisé afin d'empêcher les phénomènes entraînant la disparition du contact.

Construction de batteries

La mise en série des cellules peut être effectuée de différentes façons. La figure 9 représente schématiquement une batterie dont la réalisation technologique fait actuellement l'objet de travaux. Des corps en forme d'assiette (1) en électrolyte céramique sont munis d'électrodes (2) et de pièces de contact (3) et scellés ensemble à l'émail, aux points (4). Il a fallu mettre au point un émail approprié. Un déflecteur (5) force le combustible de longer l'électrode interne pour que les produits de combustion ne puissent se concentrer quelque part. Le convertisseur d'hydrocarbures (catalyseur au nickel) est raccordé en amont de la première cellule; il n'est pas indiqué sur la figure 9.

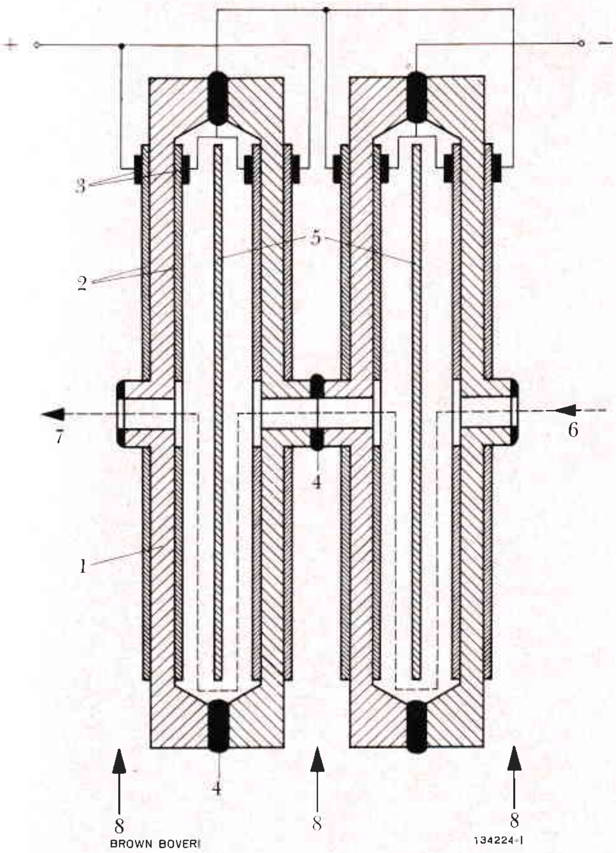


Fig. 9. – Batterie de piles à combustible à électrolyte solide (schématisé)

1 = électrolyte
2 = électrodes
3 = contacts (utilisation)
4 = émail
5 = déflecteur
6 = amenée du gaz combustible
7 = départ du gaz
8 = amenée d'air

La figure 10 montre deux corps d'électrolyte avant d'être réunis avec couches d'émail, les électrodes, les pièces de contact et au milieu le déflecteur. Le fil spiralé soudé sur la plaque permet d'éviter que celle-ci entre en contact avec les électrodes; les languettes sont destinées à être prises dans la couche d'émail.

On obtient, avec ce système et avec une épaisseur d'électrolyte de 0,5 mm, des puissances volumiques de l'ordre de 250 W/dm³. Cette valeur concerne la batterie en entier, y compris l'échangeur thermique, isolation, etc.

Autres applications des électrolytes, conducteurs anioniques

D'après l'équation (2), on peut mesurer la pression partielle d'oxygène dans un mélange de gaz [10, 25]. Si l'on maintient constantes la température et la pression partielle d'oxygène d'un côté d'un électrolyte muni d'électrodes (voir fig. 1a), alors en mesurant la tension, on obtient la pression de l'autre côté. Un appareil de mesure basé sur ce principe a été construit par Langer [25].

De la même façon, on peut déterminer l'enthalpie des réactions dans les corps solides en mesurant la force électromotrice de chaînes de corps solides comme M_1-oxyde, $M_1|ZrO_2 + CaO|M_2$–oxyde, M_2 (M_1 et M_2 désignant des métaux).

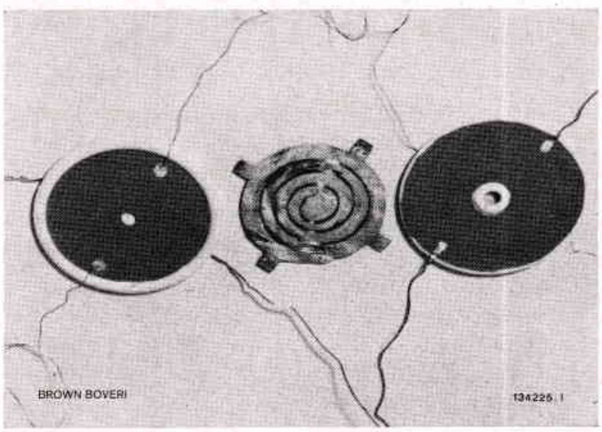


Fig. 10. – Différentes pièces de la batterie de la figure 9

Enfin, on peut utiliser une cellule, construite avec un électrolyte solide, conducteur anionique, pour éliminer l'oxygène dans une enceinte en faisant passer dans l'électrolyte un courant continu. Des essais ont montré qu'on peut pomper, de cette façon, à travers l'électrolyte, une quantité d'oxygène correspondant à la loi de Faraday. Si l'on remplit par exemple un four d'une contenance de 1 litre, maintenu à 800 °C, de tubes de ZrO_2 stabilisé avec Y_2O_3 possédant la conductivité maximale (diamètre extérieur = 7, diamètre intérieur = 5 mm) et si l'on munit ces tubes d'électrodes intérieures et extérieures, on obtient, avec cet ensemble, une vitesse de pompage de 150 dm^3 d'oxygène par heure; la puissance consommée étant de 1,4 kW.

(A.G.)

OLA ANTONSEN,
WERNER BAUKAL et
WILFRIED FISCHER

Bibliographie

[1] H.G. PLUST, E. GUTH, C.G. TELSCHOW: La production directe d'énergie électrique par les piles à combustibles. *Rev. Brown Boveri*, t. 49 (1962), n° 1/2, p. 3 à 33.

[2] W. NERNST: Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen. *Z.f. Elektrochem.*, vol. 6 (1900), p. 41.

[3] H. REYNOLDS: Über die Leitfähigkeit fester Lösungen. Thèse, Göttingen (1902).

[4] C. WAGNER: Über den Mechanismus der elektrischen Leitung im Nernststift. *Die Naturwissenschaften*, vol. 31 (1943), p. 265.

[5] F. HUND: Die Fluoritphase im System ZrO_2–CaO. Ihre Fehlordnung und das Auftreten elektrischer Leitfähigkeit. *Z. Phys. Chem.*, vol. A 199 (1952), p. 142.
F. HUND: Anomale Mischkristalle im System ZrO_2–Y_2O_3. Kristallbau der Nernst-Stifte. *Z. f. Elektrochem. Angew. Physik. Chem.*, vol. 55 (1951), p. 363.

[6] J. L. WEININGER et P.D. ZEMANY: Conduction by Oxide Ion in Solid State. *Z.f. Chem. Phys.*, vol. 22 (1954), p. 1469.

[7] W. SCHOTTKY: Über stromliefernde Prozesse im Konzentrationsgefälle fester Elektrolyte. *Wiss. Veröffentlg. Siemens-werke*, vol. 14 (1935), p. 1.

[8] E. BAUR et H. PREIS: Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern. *Z. Elektrochem.*, vol. 43 (1937), p. 727 et vol. 44 (1938), p. 695.

[9] K. KIUKKOLA et C. WAGNER: Galvanic Cells for the Determination of the Standard Molar Energy of Formation of Metal Halides, Oxides and Sulfides at Elevated Temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 104 (1957), p. 308.

[10] J. WEISSBART et R. RUKA: Oxygen Gauge. *Rev. Sci. Instr.*, vol. 32 (1961), p. 593.

[11] J. WEISSBART et R. RUKA: A Solid Electrolyte Fuel Cell. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 109 (1962), p. 723.

[12] H. BINDER, A. KOEHLING, H. KRUPP, K. RICHTER et G. SANDSTEDE: Elektrochemische Oxydation von Kohlenwasserstoffen in einer Festelektrolyt-Brennstoffzelle bei Temperaturen von 900...1000 °C. *Electrochimica Acta*, vol. 8 (1963), p. 781.

[13] P. DUWEZ, F.H. BROWN et F. ODELL: The Zirkonia-Yttria System. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 98 (1951), p. 356.

[14] W.D. KINGERY et J. PAPPIS: Oxygen Ion Mobility in Cubic $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$. *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 42 (1959), p. 393.

[15] TH. W. SMOOT et D.F. KING: Permanence of Zirconia Stability, A Function of Purity. *IEEE Trans. on Aerospace*, vol. AS 1 (1963), p. 1192.

[16] H. SCHMALZRIED: Über Zirkonoxyd als Elektrolyt für elektrochemische Untersuchungen bei höheren Temperaturen. *Z. Elektrochem.*, vol. 66 (1962), p. 572.
H. SCHMALZRIED: Ionen- und Elektronenleitung in binären Oxyden und ihre Untersuchung mittels EMK-Messungen. *Z. Physik. Chem.* NF vol. 38 (1963), p. 87.

[17] D.W. STRICKLER et W.G. CARLSON: Electrical Conductivity in the ZrO_2-rich Region of Several M_2O_3–ZrO_2 Systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 48 (1965), p. 286.

[18] R. COLLONGUES, M. PEREZ Y YORBA et J. LEFÈVRE: Sur les diagrammes d'équilibre des systèmes Zircone-Oxyde de terres rares. *Bull. Soc. Chim. de France* (1961), n° 1, p. 70.

[19] J. LEFÈVRE: Contribution à l'étude de différentes modifications structurales des phases de type Fluorine dans les systèmes à base de Zircone ou d'oxyde de Hafnium. *Ann. Chim.* (Paris), vol. 8 (1963), p. 117.

[20] H.A. JOHANSEN et J.G. CLEARY: High Temperature Electrical Conductivity in the Systems CaO–ZrO_2 and CaO-HfO_2. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 111 (1964), p. 100.

[21] J.M. DIXON, L.D. LA GRANGE, U. MERTEN, C.F. MILLER et J.T. PORTER: Electrical Resistivity of Stabilized Zirconia at Elevated Temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 110 (1963), p. 276.

[22] A.D. NEUIMIN, S.F. PALGUEV, V.N. STREKALOVSKII et G.V. BUROV: Investigation of Structural Components and Electrical Conductivity and its Character in the Systems ZrO_2–CaO–NiO and ZrO_2–CaO–Fe_2O_3. *Electrochemistry of Molten and Solid Electrolytes*, vol. 2, p. 66, Consultants Bureau, New York 1964.

[23] D.A. ARCHER, W.G. CARLSON et al.: An Investigation of Solid Electrolyte Fuel Cells. *Astia Report* No. 283434 (1962).

[24] D.W. STRICKLER et W.G. CARLSON: Ionic Conductivity of Cubic Solid Solutions in the System CaO–Y_2O_3–ZrO_2. *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 47 (1964), p. 122.

[25] J. LANGER: Entwicklung eines Sauerstoffteildruck-Messgerätes mit elektrischer Anzeige. *BBC Nachr.*, vol. 46 (1964), p. 479 à 483.

Diffusion à partir de couches d'oxyde dopé, une méthode pour la fabrication d'éléments semi-conducteurs

621.382

Dans cet article, on décrit une méthode de diffusion localisée du phosphore dans le silicium, méthode permettant d'obtenir de grandes profondeurs de pénétration et des concentrations à la surface relativement faibles. Elle utilise, comme source, une couche de SiO_2, obtenue par oxydation anodique dans un électrolyte contenant du phosphore. La diffusion du phosphore dans le silicium, à partir de la couche d'oxyde dopé, se fait dans une atmosphère oxydante. La diffusion dans une atmosphère oxydante est nécessaire d'une part pour la stabilisation de la couche d'oxyde dopé pendant la diffusion et d'autre part, grâce à une couche de SiO_2 (formé thermiquement), elle empêche la diffusion d'atomes dopeurs dans les parties d'échantillon non oxydées jusque-là. La courbe de concentration de phosphore, obtenue expérimentalement, montre qu'il y a une bonne concordance avec la distribution gaussienne si l'on fait abstraction de la région proche de la surface.

Présentation du problème

Lorsqu'on diffuse localement du phosphore dans le silicium, selon la technique du masque d'oxyde, utilisée couramment dans le procédé planar[1], il est difficile d'obtenir des jonctions p-n localisées de grandes profondeurs. De même, il n'est pas facile d'obtenir de faibles concentrations à la surface de l'échantillon lors de diffusions à partir de la phase gazeuse. Pour obtenir, au moyen de diffusion localisée du phosphore dans le silicium, des profondeurs de pénétration élevées et une faible concentration à la surface – ce qui est souvent souhaité dans le cas des composants semi-conducteurs – il existe une autre méthode de diffusion. On emploie comme source de phosphore, un verre approprié en contact avec l'échantillon. La fabrication d'un tel verre peut se faire par oxydation anodique de l'échantillon de silicium dans un électrolyte contenant du phosphore [2]. Sous certaines conditions, on peut obtenir, en utilisant cette méthode de diffusion du phosphore, des jonctions p-n localisées d'une profondeur supérieure à 80 μ [3]. Le présent article traite de la diffusion localisée du phosphore dans le silicium à partir d'une couche de SiO_2 dopé, produite par oxydation anodique dans un électrolyte contenant du phosphore. Le principe de la méthode de diffusion utilisée est le suivant:

Par un procédé d'oxydation anodique spécial, une couche d'oxyde dopé est déposée sur un échantillon de silicium du type p (fig. 1, en haut).

Ensuite la couche d'oxyde dopé est éliminée aux endroits où la diffusion du phosphore ne doit pas avoir lieu (fig. 1, au milieu). L'échantillon est alors chauffé à haute température en atmosphère oxydante. Au cours de cette opération, une couche de SiO_2 se forme aux endroits demeurés non oxydés jusque-là,

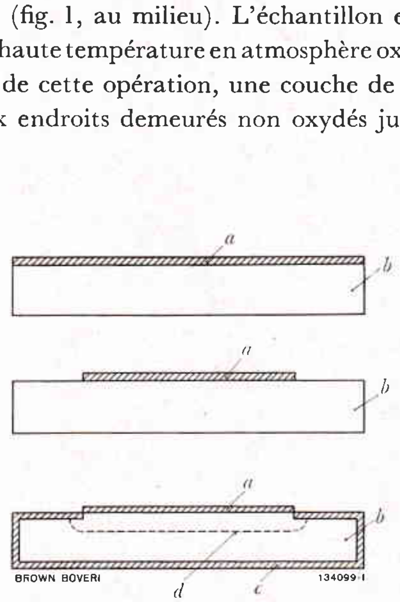


Fig. 1. – Le principe de la diffusion localisée du phosphore dans le silicium

En haut: dépôt d'une couche de SiO_2 dopé avec du phosphore sur le silicium.

Au milieu: élimination de la couche de SiO_2 des régions dans lesquelles aucune diffusion ne doit avoir lieu.

En bas: échantillon de Si après la diffusion.
a = couche d'oxyde dopé
b = silicium du type p
c = SiO_2 obtenu par oxydation thermique
d = jonction p-n

[1] Nombres entre crochets, voir la bibliographie, p. 34.

et empêche la diffusion du phosphore libéré éventuellement de la couche d'oxyde dopé. En même temps, le phosphore diffuse de la couche d'oxyde dopé dans l'échantillon de Si aux endroits où ceux-ci se trouvent en contact (fig. 1, en bas).

Description du procédé

Les échantillons employés sont des disques de silicium du type p, 9,5 Ωcm, ayant un diamètre de 19 mm et une épaisseur de 300 μ. La diffusion a lieu perpendiculairement au plan (111). La surface est polie mécaniquement ou chimiquement.

a. Oxydation anodique des échantillons de silicium

Après nettoyage, les échantillons sont soumis à l'oxydation anodique dans un électrolyte à forte teneur en phosphore. A cet effet, les échantillons sont fixés sur des supports en Téflon de telle sorte que leur face non polie peut être mise en contact électrique avec un disque métallique, tandis que leur face polie est recouverte d'une couche d'électrolyte de 5 mm d'épaisseur. Un joint d'étanchéité en caoutchouc permet d'éviter le contact direct entre le disque métallique et l'électrolyte. Les échantillons de silicium constituent l'anode. Une grille en platine, plongée dans l'électrolyte et située parallèlement à quelques millimètres des échantillons forme la cathode. Comme électrolyte, on utilise une solution de 15 % en volume d'acide pyrophosphorique dans l'alcool tétrahydrofurfurylique [2]. On a constaté que la constance des qualités de la couche d'oxyde n'était assurée que lorsque la solution était chauffée au moins pendant une courte période à environ 100 °C, donnant lieu probablement à une estérification partielle. La solution n'est utilisée qu'une seule fois afin d'éviter l'influence de l'humidité absorbée et des produits d'électrolyse. L'oxydation anodique a lieu d'abord à courant constant (4 mA/cm^2), jusqu'à ce que la tension aux bornes de la cellule atteigne 150 V. Ensuite, la tension est maintenue constante pendant 30 minutes et le courant diminue énormément (environ 0,1 mA/cm^2). Cette façon de faire réduit grandement l'influence de la résistance de l'électrolyte sur l'épaisseur de la couche formée (environ 800 Å). L'inhomogénéité de la densité de courant, due à la géométrie du dispositif, est aussi compensée par la phase d'oxydation à tension constante. Les échantillons oxydés sont ensuite lavés avec de l'eau distillée, bouillis dans de l'eau plusieurs fois et séchés à l'air. La couche de SiO_2 contenant du phosphore a une couleur d'interférence uniforme brun violet (toutes les oxydations sont effectuées à la température ambiante).

b. Elimination de la couche d'oxyde

L'élimination de la couche d'oxyde dopé des régions de l'échantillon dans lesquelles aucune diffusion ne doit avoir lieu se fait à l'aide de l'acide fluorhydrique, dans une installation d'attaque pour les géométries simples, tandis que pour les géométries compliquées, on utilise la méthode bien connue qui emploie une couche photorésistante. Ensuite, on fait bouillir l'échantillon encore une fois dans de l'eau distillée.

c. Diffusion

Les essais de diffusion sont exécutés à 1306 °C dans une atmosphère oxydante. Si, à cette température, la diffusion est effectuée dans une ampoule dans laquelle le vide a été fait, à cause de l'instabilité de la couche d'oxyde dopé, le phosphore diffuse dans tout l'échantillon. De même le chauffage des échantillons dans l'argon (comme gaz de protection), donne de mauvais résultats; en effet, ici aussi une diffusion du phosphore a lieu aux endroits qui ne sont pas recouverts par la couche d'oxyde dopé (voir aussi [4]). Les essais décrits ici furent effectués à l'air, dans un tube en verre de silice, pendant 4, 16 et 64 h. L'oxydation anodique avait lieu pour tous les échantillons sous les mêmes conditions, suivant le paragraphe *a.*

Interprétation des essais de diffusion

La détermination de la position de la jonction p-n se fait par mesures sur des coupes faites perpendiculairement au front de diffusion des échantillons. Les coupes sont attaquées par un mélange de 1 partie d'acide fluorhydrique à 48 % et 10 parties d'acide nitrique concentré à 70 %. La figure 2 montre la coupe traitée ainsi, l'échantillon étant chauffé à 1306 °C pendant 64 h. La profondeur de diffusion de la jonction p-n atteint 80 μ. La jonction p-n est parallèle à la surface jusqu'à la fin de la couche d'oxyde dopé. Les régions de l'échantillon qui n'étaient pas recouvertes par la couche d'oxyde dopé ne présentent aucune jonction p-n.

Résultats et données concernant la diffusion du phosphore

Oxydation anodique des échantillons selon le paragraphe *a* Température de diffusion: 1306 °C Concentration du type p dans le matériau de base: $1{,}4 \cdot 10^{15}$ atomes/cm³				
Numéro d'échantillon	Temps de diffusion t en heures	Concentration à la surface atomes/cm³	Profondeur de jonction p-n en μ	Constante de diffusion D en cm^2s^{-1}
1	4	$3{,}6 \cdot 10^{18}$	23	$1{,}15 \cdot 10^{-11}$
2	16	$2{,}3 \cdot 10^{18}$	43	$1{,}09 \cdot 10^{-11}$
3	64	$1{,}2 \cdot 10^{18}$	80	$1{,}04 \cdot 10^{-11}$

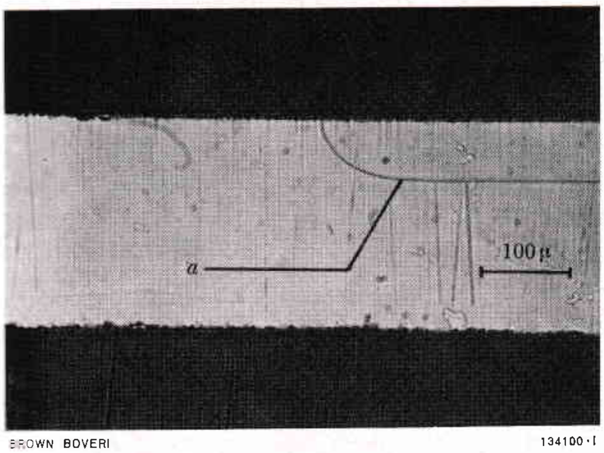


Fig. 2. – Coupe d'un échantillon avec diffusion localisée du phosphore

Température de diffusion: 1306 °C. Durée de diffusion: 64 h. Profondeur de la jonction p-n (*a*): 80 μ.

Le profil de diffusion est déterminé par la méthode qui consiste à enlever des couches minces et à mesurer leur conductivité [5]. La figure 3 montre le profil de concentration dans le cas de trois des échantillons mentionnés ci-dessus. Les valeurs et résultats importants sont consignés dans le tableau.

Distribution de concentration et constantes de diffusion

La résolution de l'équation de diffusion du système que nous avons choisi est difficile si l'on tient compte de l'oxydation ayant lieu pendant la diffusion. Comme au début de la diffusion, une couche mince d'oxyde dopé avec du phosphore de façon homogène est en contact avec le matériau de base ne contenant pas de phosphore, nous allons comparer le cas fortement simplifié suivant avec nos résultats.

Si l'on suppose qu'au début de la diffusion, la source est d'une épaisseur négligeable (autrement dit elle s'étend seulement dans le plan) et qu'il ne se perd aucun matériau dopeur par évaporation ou par diffusion vers l'extérieur, alors, la solution de l'équation de diffusion s'écrit:

$$C(x, t) = \frac{m}{\sqrt{\pi D t}} \, e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \tag{1}$$

où m = quantité de matériau dopeur par cm²
D = constante de diffusion
t = temps de diffusion
x = profondeur de pénétration

Si l'on prend, pour ce cas, $\log C$ comme fonction de x^2, on obtient une droite avec une pente égale à $-\frac{\log e}{4\,Dt}$. La constante de diffusion D peut ensuite être déduite de cette pente. Même, si les conditions de surface ne sont pas exactement en accord avec nos hypothèses, il est possible de déterminer les constantes de diffusion à l'aide de la courbe de concentration prise à une profondeur suffisante. On a en effet l'équation générale suivante [6]:

$$\lim_{x \to \infty} \frac{\partial \ln C}{\partial (x^2)} = -\frac{1}{4\,Dt} \tag{2}$$

Les constantes de diffusion obtenues dans nos essais et suivant l'équation (2) sont comprises entre $1{,}04 \cdot 10^{-11}$ et $1{,}15 \cdot 10^{-11}$ cm^2s^{-1} (voir le tableau). Ces valeurs sont en bon accord avec les résultats publiés par I. M. Mackintosh [7].

La figure 3 donne, à titre de comparaison, les courbes de concentration relevées; la diffusion ayant lieu à 1306 °C pendant 4, 16 et 64 h (voir le paragraphe *c*) et celles qui sont déduites de l'équation (1).

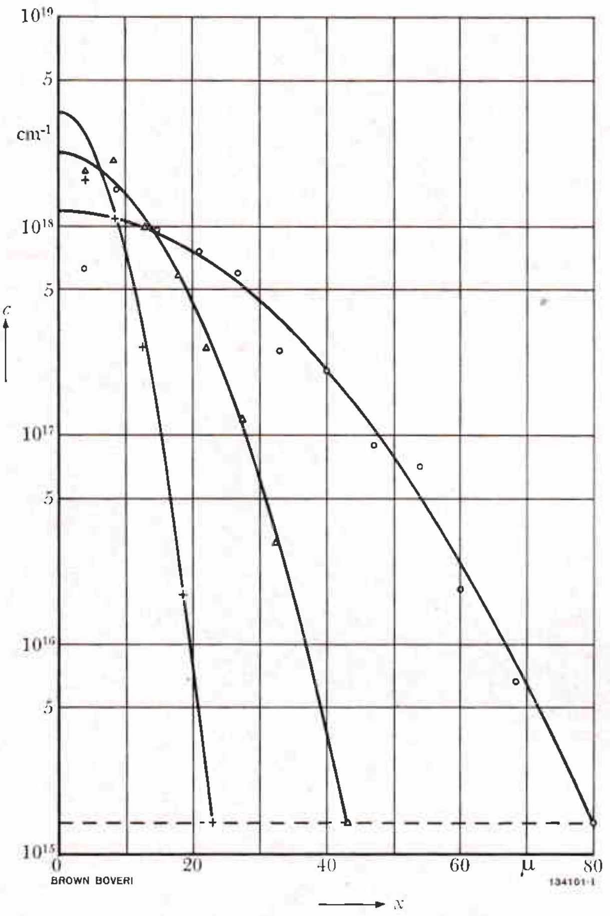


Fig. 3. – Courbes de concentration du phosphore dans le silicium obtenues par des mesures et par le calcul à l'aide de l'équation (1), pour la même température (1306°C) et des durées de diffusion différentes

+ = valeurs mesurées relatives à une durée de diffusion de 4 h
Δ = valeurs mesurées relatives à une durée de diffusion de 16 h
O = valeurs mesurées relatives à une durée de diffusion de 64 h
——— = courbes de concentration calculées
----- = concentration du type p dans le silicium de base
Abscisse : profondeur de pénétration x [μ]
Ordonnée : concentration du phosphore C (atomes/cm³)

Pour le calcul des courbes selon l'équation (1), on a utilisé les constantes de diffusion données dans le tableau. Exception faite d'une petite région proche de la surface, l'accord est bon. Comme, pendant la diffusion, les conditions au voisinage immédiat de la surface sont peu connues, il n'est pas possible de déterminer exactement la distribution de concentration dans cette région.

Conclusions

Les essais décrits ici montrent que l'on peut obtenir localement de grandes profondeurs de pénétration par la méthode de diffusion localisée du phosphore dans le silicium à l'aide d'une couche d'oxyde dopé. Aux endroits où la couche d'oxyde dopé n'est pas en contact avec l'échantillon, aucune diffusion du matériau dopeur n'a lieu lorsque les essais de diffusion se font en atmosphère oxydante. La concentration à la surface est une fonction de la concentration du phosphore dans l'électrolyte. Lorsqu'on fait abstraction de la distribution au voisinage de la surface, on peut admettre que la courbe de concentration est gaussienne. La condition nécessaire est naturellement que la surface de diffusion soit suffisamment grande afin de pouvoir négliger les effets de bord.

(A.G.) HEINRICH KUNZ, DENIS CLERC et DIETER JAHN

Bibliographie

[1] C.J. FROSCH, L. DERICK: *J. Electrochem. Soc.*, vol. 104 (1957), n° 9, p. 547.

[2] P.F. SCHMIDT, A.E. OWEN: *J. Electrochem. Soc.*, vol. 111 (1964), n° 6, p. 682.

[3] D. CLERC, H. KUNZ: *Z. angew. Math. u. Phys.*, vol. 16 (1965), n° 6, p. 847.

[4] P.F. SCHMIDT, T.W. O'KEEFFE, J. OROSHNIK, A.E. OWEN: *J. Electrochem. Soc.*, vol. 112 (1965), n° 8, p. 800.

[5] E. WEISSHAAR, H. KUNZ: *Rev. Brown Boveri*, t. 49 (1962), n° 11/12, p. 514 à 518.

[6] I. FRÄNZ, W. LANGHEINRICH, K.H. LÖCHERER: *Telefunken Ztg.*, vol. 37 (1964), n° 3/4, p. 194.

[7] I.M. MACKINTOSH: *J. Electrochem. Soc.*, vol. 109 (1962), n° 5, p. 392.

Construction et fonctionnement de diodes de puissance au silicium, résistant aux surtensions

621.382.2:546.28

Dans cet article, on montre comment les tensions de rupture par avalanche calculées peuvent être réalisées actuellement avec des diodes à jonctions p-n au silicium. Ces diodes, si elles possèdent d'excellentes qualités de blocage, présentent par contre une trop grande résistance dans le sens de conduction pour être utilisées telles quelles comme diodes de puissance. D'autre part, on montre comment les diodes du type p_+-i-n_+ permettent la conduction de grands courants, mais possèdent des qualités souvent médiocres dans le sens de blocage. Une synthèse des qualités de ces deux types de jonctions est réalisée dans la structure p_+-p-n-n_+, qui permet une construction simple et robuste de diodes de puissance résistant aux surtensions. L'auteur expose ici les propriétés principales de ces éléments semi-conducteurs.

Introduction

Les progrès techniques, réalisés ces dernières années dans la fabrication de monocristaux de silicium ainsi que dans l'élaboration des structures redresseuses, ont influencé grandement la mise au point et l'emploi des diodes de puissance. Le fait de disposer de monocristaux très purs et de grand diamètre a permis de perfectionner les diodes possédant une structure du type p_+-i-n_+ et de fabriquer des éléments pour courants élevés. La quasi-totalité des diodes au silicium de puissance produites actuellement ou se trouvant déjà en service sont de ce type. Un des défauts principaux de ces éléments est de ne pas pouvoir supporter de surcharges dans le sens de blocage; ils doivent donc être protégés contre les surtensions, par des circuits extérieurs.

Les tensions inverses des jonctions p-n ont pu être augmentées grâce à l'utilsation de cristaux toujours plus parfaits et plus purs et à l'application de nouvelles méthodes de passivation de surface. Ces faits permettent d'obtenir actuellement des diodes p-n dont la rupture par avalanche se produit de façon systématique à l'intérieur de la jonction. Toute rupture à la surface étant évitée, ces diodes peuvent supporter un courant inverse appréciable. Cependant, lorsque leur tension d'avalanche dépasse quelque cent volts, leur résistance dans le sens direct devient trop élevée pour que leur utilisation, en tant que diodes de puissance, puisse être envisagée.

La synthèse des qualités de blocage d'une diode p-n à rupture par avalanche interne et des qualités de conduction d'une diode p_+-i-n_+ est réalisée dans la diode à structure p_+-p-n-n_+. De plus, cette structure particulière conduit à une séparation des fonctions de blocage et de conduction dans le même élément, ce qui permet une construction simple et robuste. Les diodes basées sur ce principe peuvent supporter sans danger des charges et des surcharges presque de même valeur dans les deux sens.

Propriétés électriques d'une jonction p-n à haute tension

Sens de blocage

Lorsqu'on applique une tension inverse U_r aux bornes d'une diode à jonction p-n, on crée de part et d'autre de cette jonction une zone à champ électrique non nul, dite zone de charge d'espace (fig. 1a). Les charges électriques mobiles (électrons dans la zone du type n et trous dans la zone du type p) sont éliminées de la zone de charge d'espace par la présence du champ électrique. Par contre, les charges fixes des atomes dopeurs sont présentes et affectent le champ électrique dans cette zone.

Lorsqu'on augmente la tension U_r, il arrive un moment où le champ électrique atteint une certaine valeur critique E_c à laquelle se produit la rupture par avalanche; les électrons et les trous créés alors sont accélérés suffisamment, entre deux chocs, pour produire de nouvelles ionisations. Les charges ainsi créées peuvent conduire un courant élevé et la résistance dynamique de la diode devient faible pour des

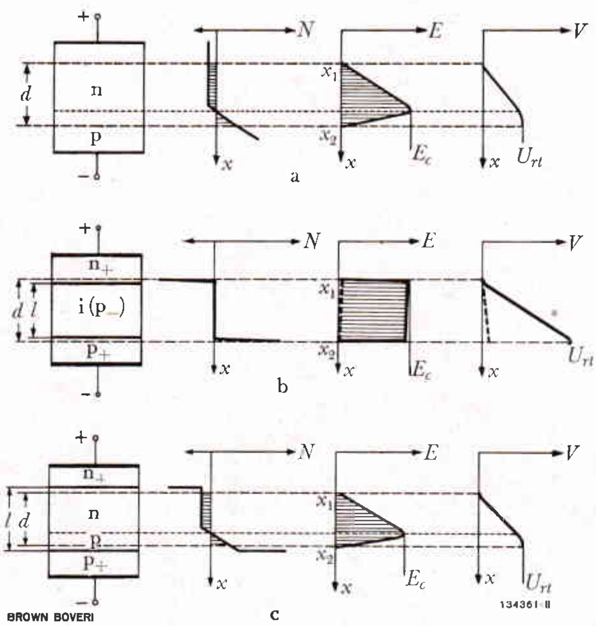


Fig. 1. – Etat électrique au moment de la rupture par avalanche

a: Dans une jonction p-n
b: Dans une jonction p+-i-n+ $(d > l)$
c: Dans une jonction p+-p-n-n+ $(d < l)$

N = densité d'atomes dopeurs (p ou n)
E = champ électrique
V = potentiel électrique
U_{rt} = tension de rupture
E_c = champ électrique critique
d = étendue de la zone de charge d'espace au moment de la rupture par avalanche
l = distance entre les zones p+ et n+
n+, p+ = zones fortement dopées (plus de 10^{18} atomes donneurs ou accepteurs par cm³)
n, *p* = zones à dopage moyen (10^{13} à 10^{15} atomes donneurs ou accepteurs par cm³)
n−, *p*− = zones très faiblement dopées (moins de 10^{13} atomes donneurs ou accepteurs par cm³)

tensions inverses plus grandes que la tension de rupture par avalanche U_{rt}. Pour pouvoir déterminer théoriquement cette tension de rupture, il suffit de connaître le profil de concentration des atomes donneurs et accepteurs au travers de la jonction, représenté par exemple par la courbe $N(x)$ de la figure 1a, et la valeur du champ critique E_c. L'intégration de la fonction de concentration $N(x)$, avec la condition que $E(x)$ maximum est égal à E_c, donne la fonction du champ électrique $E(x)$ au moment de la rupture par avalanche. De plus, les points x_1 et x_2 où $E(x)$ coupe l'axe $E = 0$, sont les points extrêmes de l'élargissement de la zone de charge d'espace.

L'intégration de la surface limitée par la fonction $E(x)$ donne la valeur du potentiel électrique $V(x)$ en tout point compris entre x_1 et x_2. La différence de potentiel entre ces deux points est égale à la tension de rupture par avalanche U_{rt}.

La distribution des impuretés est généralement asymétrique dans les jonctions p-n formées par diffusion, c'est aussi le cas de la jonction représentée sur la figure 1a.

La zone de charge d'espace s'étend alors principalement dans la zone du type faiblement dopé (ici, type *n*). En y supposant la densité d'atomes donneurs N_n constante en fonction de x, on obtient la relation approchée suivante entre l'élargissement d de la zone de charge d'espace et la tension U_{rt} à la rupture par avalanche

$$U_{rt} \approx -\frac{E_c\, d}{2} \tag{1}$$

D'autre part, d étant fonction du dopage $N(x)$, on obtient encore la relation approchée suivante entre U_{rt} et N_n:

$$U_{rt} \approx -\frac{\varepsilon E_c^2}{2q} \cdot \frac{1}{N_n} \tag{2}$$

où ε = constante diélectrique du silicium
q = charge de l'électron
N_n = densité d'atomes donneurs

On notera encore que:

- La tension de rupture exacte par avalanche ne dépend que du dopage $N(x)$ en atomes accepteurs et donneurs de la jonction *p-n* et du champ critique E_c.
- Le champ critique E_c est fonction de la température et augmente avec celle-ci dans le domaine des hautes tensions de rupture considérées ici.

Jusqu'à maintenant, nous n'avons considéré les phénomènes qu'à l'intérieur de la jonction et pour des conditions physiques idéales. En pratique, on se trouve devant une situation tout autre: d'une part, la rupture peut se produire à la surface de la jonction et d'autre part, certaines impuretés ou des imperfections cristallines peuvent produire des ruptures locales, internes [1][1]. Si l'on ne prend pas des mesures appropriées, ces différentes ruptures se produisent à des tensions inverses, inférieures à la tension théorique U_{rt}.

A la surface de la jonction, la rigidité diélectrique est fortement diminuée par les perturbations que provoquent l'interruption du réseau cristallin. Un

[1] Nombres entre crochets, voir la bibliographie, p. 41.

courant inverse important peut ainsi s'établir en certains points de la surface et ceci pour des champs électriques inférieurs à E_c, et par conséquent pour des tensions inverses plus faibles que U_{rt}.

En donnant à la surface de la jonction une forme appropriée, il est possible d'y diminuer fortement le champ électrique par rapport à celui régnant à l'intérieur du cristal, comme le montre la divergence des lignes équipotentielles du biseau de la figure 2. La forme géométrique donnée ainsi à la surface doit être calculée pour chaque cas de profil de dopage et réalisée avec précision, car un biseau non approprié peut provoquer une augmentation du champ à la surface au lieu de la diminution souhaitée [2]. D'autre part, la jonction p-n doit apparaître à la surface en un endroit facilement accessible et usinable, ce qui exclut pratiquement les jonctions p-n formées par alliage, dans lesquelles la jonction est extrêmement rapprochée de l'électrode de contact.

Même lorsque la rupture à la surface est évitée pour des tensions inférieures à U_{rt}, il peut arriver qu'un courant inverse appréciable circule au travers de la jonction. Ce courant est généralement dû à une rigidité diélectrique affaiblie en certains points par des précipitations d'atomes indésirables, comme atomes de cuivre et de fer, liées à des dislocations dans le cristal [3].

Des monocristaux très purs et possédant un taux de dislocations faible peuvent être obtenus actuellement. Cependant, lors des traitements thermiques à haute température nécessaires à la formation des jonctions par diffusion, la création d'une certaine densité de dislocations est pratiquement inévitable et le problème se résume alors à celui du maintien de la pureté. La présence de traces, mêmes infimes, de certains métaux doit être évitée tout au long des opérations de préparation et de diffusion dont font l'objet les plaquettes de silicium; ces métaux ayant la propriété de diffuser très rapidement, à haute température, dans le silicium. Cette propriété permet inversement, dans certains cas, d'extraire une partie de ces métaux par un traitement thermique supplémentaire [4]. Néanmoins toutes ces opérations doivent se faire selon des techniques sévères en ce qui concerne la propreté.

Ce n'est que lorsque l'on contrôle parfaitement les conditions à la surface et à l'intérieur de la jonction p-n que l'on obtient une rupture interne par avalanche, bien définie et uniformément répartie sur toute la section de la diode, aussi dénommée «avalanche contrôlée» [5]. Le courant inverse que peut

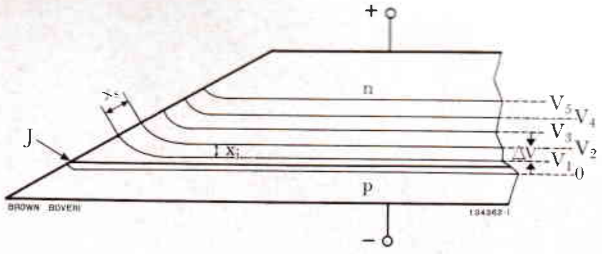


Fig. 2. – Jonction p-n protégée en surface par une forme en biseau

J = jonction p-n
x_i = distance entre deux équipotentielles V et $V+\Delta V$ à l'intérieur de la plaquette
x_s = distance entre deux équipotentielles V et $V+\Delta V$, à la surface

Champ électrique à l'intérieur: $E_i = \Delta V/x_i$
Champ électrique à la surface: $E_s = \Delta V/x_s$

$x_s > x_i$ donc $E_s < E_i$

admettre une telle diode n'est alors limité que par la chaleur qu'il produit dans la jonction et qu'il est possible d'évacuer.

Conduction

Lorsque l'on polarise la jonction p-n dans le sens de conduction, on provoque une injection d'électrons de la zone n dans la zone p et une injection de trous de la zone p dans la zone n, comme l'indique la figure 3a. Ces électrons et ces trous conduisent le courant et la conductivité de la diode est fonction de leur densité au travers de la jonction. Cette densité est elle-même fonction, entre autres, du dopage dans la zone p et n. Le dopage étant relativement faible pour des jonctions à haute tension, la densité de porteurs disponibles y est insuffisante pour permettre le passage des courants nécessaires à la réalisation de diodes de puissance.

Propriétés électriques d'une jonction p_+-i-n_+

Sens de conduction

Très tôt, on s'aperçut que le seul moyen pratique d'obtenir des densités de courant suffisantes au travers d'une jonction pour permettre la réalisation de diodes de grande puissance, était l'utilisation de jonctions du type p_+-i-n_+ [6].

Dans ces jonctions, une zone i de haute résistivité est placée entre une zone du type n_+ et une zone du type p_+ de très faible résistivité (fig. 3b). Elle peut être, soit du type n, soit du type p, comme sur la

figure, mais à très faible dopage. Lorsque la jonction est polarisée dans le sens de conduction (côté n_+ négatif par rapport au côté p_+), la zone i est envahie par les porteurs de charges provenant aussi bien de la zone du type n_+ que de la zone du type p_+. Cette double injection de charges fait que sa résistivité apparente devient très faible, ce qui permet le passage de courants moyens de l'ordre de 1 à 2 A par mm² de surface de jonction, pour une épaisseur de la zone i de 200 à 250 µ. On peut voir sur la figure 3b une représentation des densités de porteurs $M(x)$ au travers d'une telle jonction pendant le passage du courant.

Pour atteindre un facteur d'injection élevé, on forme les zones p_+ et n_+ par alliage ou par diffusion peu profonde d'atomes dopeurs à fortes solubilités dans le silicium, par exemple par diffusion de phosphore pour la zone du type n_+ et de bore pour la zone du type p_+.

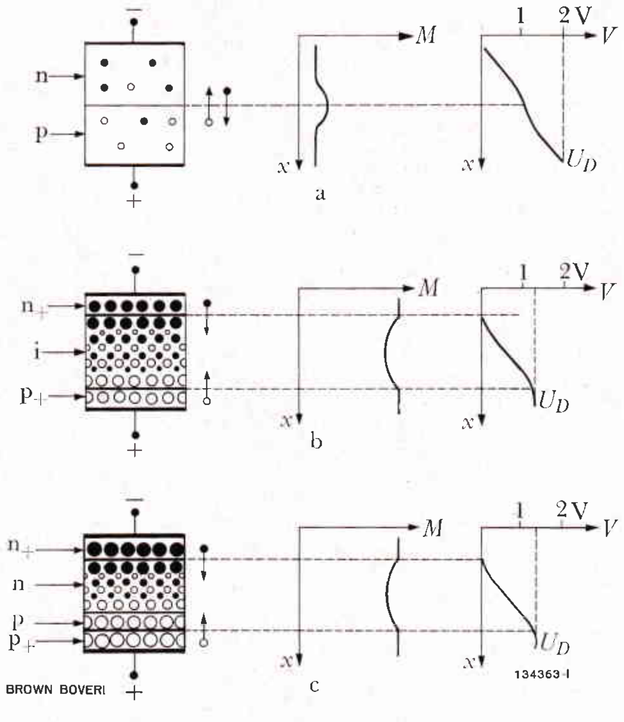


Fig. 3. – Etat électrique pendant la conduction

a: Dans une jonction p-n
b: Dans une jonction p_+-i-n_+
c: Dans une jonction p_+-p-n-n_+

M = densité totale de charges mobiles (électrons et trous)
V = potentiel électrique
U_D = chute de tension dans le sens direct
● = électrons
○ = trous

Sens de blocage

Lorsqu'une jonction p_+-i-n_+ est polarisée dans le sens de blocage, comme indiqué sur la figure 1b, les conditions électriques sont les suivantes:

Pour toute tension inverse U_r, il existe un champ électrique $E(x)$ pratiquement constant dans la zone i. Notons que nous avons représenté sur la figure 1b un profil de dopage $N(x)$, où N n'est pas nul dans la zone i; en effet, il reste toujours un excédent d'atomes donneurs ou d'atomes accepteurs dans un cristal de silicium même très bien purifié. Ici, nous avons admis une zone i du type p_- (10^{13} ou moins d'atomes accepteurs par cm³). La véritable jonction p-n de la diode se trouve donc à la frontière entre la zone du type n_+ et la zone i.

La zone de charge d'espace, lors de l'application d'une tension inverse, s'étend donc dans la zone i et dans la zone n_+, et elle atteint la zone du type p_+ déjà pour une tension U_r faible, de l'ordre de quelques volts (courbe en trait interrompu de la figure 1b). A partir de ce moment, la largeur de la zone de charge d'espace ne varie presque plus lors de l'augmentation de U_r, elle s'appuie pratiquement contre les zones fortement dopées p_+ et n_+ et l'on se trouve devant une situation analogue à celle d'un condensateur dont les armatures seraient formées par ces deux zones et le diélectrique par la zone i. Lorsque la tension inverse atteint la valeur de rupture U_{rt}, le champ électrique dans la zone i a atteint la valeur critique E_c à laquelle se produit la multiplication par avalanche. Le calcul de la tension de rupture U_{rt}, différence entre les potentiels V_1 et V_2, aux limites x_1 et x_2 de la zone de charge d'espace, donne la relation:

$$U_{rt} = -E_c d \quad (3)$$

d est la largeur de la zone de charge d'espace à la rupture, ici, pratiquement égale à l'épaisseur l de la zone i. On peut donc écrire la relation

$$U_{rt} \approx -E_c l \quad (4)$$

La comparaison entre les relations (1) et (2), établies plus haut pour la diode p-n, et les relations (3) et (4) permet de faire les deux constatations suivantes:

– La tension de rupture U_{rt} est fonction uniquement du dopage dans une jonction p-n, alors qu'elle est fonction de la largeur de la zone i dans une jonction p_+-i-$_+$n.

- Pour une même largeur de zone de charge d'espace, la jonction p_+-i-n_+ possède une tension de rupture théorique double de celle d'une jonction p-n.

Par exemple, une diode p_+-i-n_+, possédant une zone i de 200 μ d'épaisseur, devrait avoir une tension de rupture par avalanche d'environ 4 kV. Une telle tension n'est généralement pas atteinte dans les diodes de puissance p_+-i-n_+, la rupture se produisant généralement à la surface pour des tensions plus faibles. Si elle se produit à l'intérieur de la jonction, elle a lieu en certains points seulement.

Voyons les raisons principales de ces faits:

- Le champ électrique étant constant dans la zone i, un façonnage de la surface, de manière à y diminuer sa valeur, doit être conçu pour toute la largeur de la zone i. Dans la jonction p-n, ce façonnage est effectué en tenant compte de la région limitée autour de la jonction où le champ est maximal (fig. 1a). De plus, une diminution efficace et simultanée du champ aux passages p_+-i et i-n_+ exige la création d'un profil géométrique compliqué (double biseau) [2].
- Le matériau de la zone i étant de très haute résistivité, sa sensibilité aux influences extérieures est grande et sa passivation en est rendue d'autant plus délicate, d'où l'apparition d'instabilités de la caractéristique de blocage au cours du temps, souvent constatée sur ces diodes.
- Le champ électrique est relié à l'épaisseur l de la zone i par la relation:

$$E \approx -\frac{U_r}{l} \tag{5}$$

où U_r est la tension appliquée aux bornes de la diode. La distance l entre les zones p_+ et n_+ n'est pas constante sur toute la section de l'élément, surtout lorsque celle-ci est de grande dimension (200 mm² et plus). Il existe alors certains points où l est plus petit qu'en d'autres. Le champ électrique critique E_c est atteint plus rapidement en ces points, où se produit alors la rupture, et où passe la totalité du courant inverse. Aussi, même si la rupture n'a pas lieu à la surface de la jonction, le courant inverse admissible dans une diode p_+-i-n_+ de grande surface fabriquée selon les méthodes usuelles est limité par ces défauts de géométrie. La puissance dissipée admissible dans le sens inverse reste très inférieure à la puissance dans le sens de conduction.

La diode de puissance du type p_+-p-n-n_+

Fonctionnement et propriétés

Résumons rapidement les différentes qualités des jonctions p-n et p_+-i-n_+ décrites.

Les jonctions p-n présentent:

- Une rupture par avalanche déterminée exactement par le profil de dopage.
- Une puissance moyenne admissible en sens inverse limitée uniquement par l'évacuation de la chaleur produite.
- Une résistance élevée dans le sens de conduction, la rendant impropre à la fabrication de diodes de puissance.

La jonction p_+-i-n_+ présente:

- Une résistance faible dans le sens de conduction.
- Des tensions inverses limitées généralement par des ruptures en surface.
- Une puissance admissible en sens inverse limitée et beaucoup plus faible que la puissance dissipée dans le sens de conduction.

Il est logique que l'on ait tenté de réunir ces deux systèmes de jonctions en une structure permettant d'en conserver les qualités et d'en éviter les défauts. La structure du type p_+-p-n-n_+ est une réalisation pratique de cette synthèse.

Dans cette structure, une jonction p-n est comprise entre une zone n_+ et une zone p_+ à faible résistivité. Les dimensions et les dopages de ces différentes régions sont choisis de telle façon que, dans le sens de blocage, n'intervient électriquement que la jonction p-n et, dans le sens de conduction, n'interviennent que les passages p_+-p et n_+-n, la zone p-n étant alors considérée comme une zone médiane passive, analogue à la zone i du redresseur p_+-i-n_+ (fig. 3c). La structure p_+-p-n-n_+ réalise ainsi une séparation complète des fonctions de conduction et de blocage, ce qui permet un dimensionnement optimum séparé de chacune d'elles. La figure 1c montre les conditions électriques régnant dans une telle structure au moment de la rupture par avalanche de la jonction p-n. On remarque, en particulier, que la zone de charge d'espace, de part et d'autre de la jonction p-n, n'atteint pas les zones p_+ et n_+, de sorte que seul le

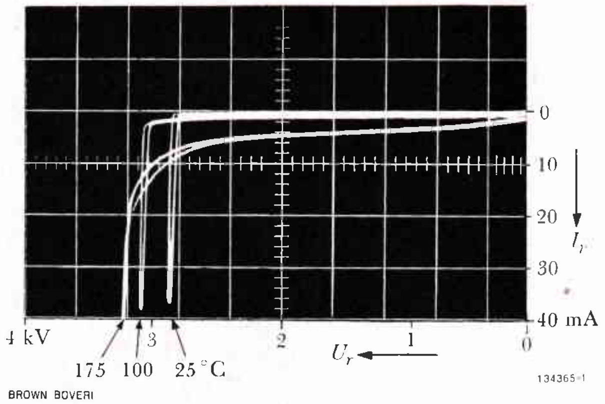


Fig. 4. – Caractéristiques inverses d'une diode p_+-p-n-n_+ pour trois températures de jonction

Section active ≈ 200 mm²

U_r = tension inverse
I_r = courant inverse

dopage des zones n et p détermine la tension de rupture U_{rt} et en aucun cas la géométrie des zones p_+ et n_+.

Cette conception permet la réalisation de diodes dont les caractéristiques principales sont:

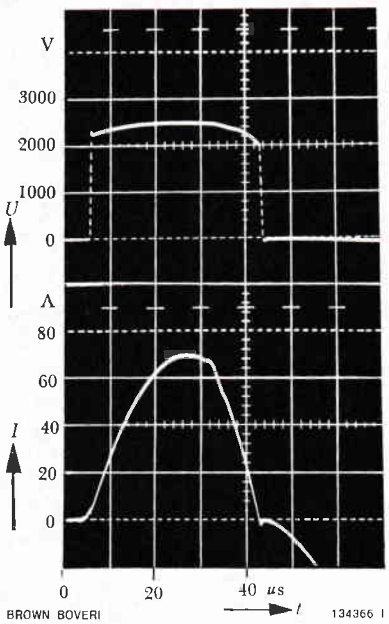


Fig. 5. – Essai de surcharge dans le sens inverse d'une diode à protection interne

U = tension aux bornes de la diode
I = courant inverse
t = temps

- Tensions de rupture par avalanche interne bien définies.
- Puissance moyenne inverse admise dans la rupture du même ordre de grandeur que la puissance moyenne dans le sens de conduction.
- Possibilité de surcharge de courte durée pendant la rupture.
- Stabilité de la fonction de blocage dans le temps.
- Qualités de conduction comparables à celles des diodes du type p_+-i-n_+ de même tension inverse de service.

Caractéristiques électriques

Si l'on observe la caractéristique inverse d'une diode, on constate qu'il existe toujours un certain courant dépendant plus ou moins fortement de la tension. Dans les diodes à protection interne décrites ici, ce courant est principalement dû à la formation de paires électron-trou dans la région de la jonction p-n [7]. Lorsque ces porteurs ainsi créés apparaissent dans la zone de charge d'espace, ils diffusent et une partie est collectée de part et d'autre de celle-ci, formant ainsi un courant inverse, comme le montrent les caractéristiques de la figure 4.

Le taux de création des électrons et des trous est fortement fonction de la température, il en est donc de même pour le courant inverse. Cette dépendance est représentée pour diverses températures sur la figure 4. Si l'on augmente trop la température, le courant inverse devient alors assez grand pour provoquer un échauffement dangereux dans l'élément. Aussi, la température maximale de fonctionnement d'une diode au silicium se situe vers 180 à 200 °C.

La tension de rupture par avalanche U_{rt} dépend de la température T et croît avec celle-ci dans le domaine de températures de fonctionnement selon la fonction suivante:

$$U_{rt} = U_{rt0}\,(1 + \alpha\,\vartheta) \qquad (6)$$

où:

U_{rt0} = est la tension de rupture à 0 °C,
ϑ = la température en °C, et
α = un paramètre dont la valeur moyenne, pour des diodes de 1000 à 3000 V de tension de rupture, est d'environ 0,001.

Du fait que la tension de rupture dépend de la température, il apparaît une autorégulation du

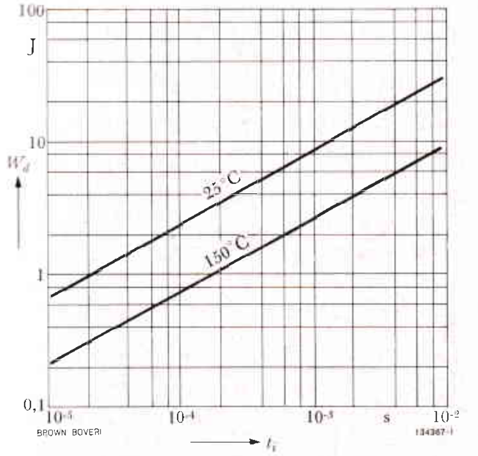


Fig. 6. – Energie dissipée admissible pour des diodes à protection interne

Section active ≈ 200 mm²
Impulsions de courant sinusoïdales

W_d = énergie dissipée par impulsion
t_i = demi-période d'impulsion

Températures initiales: 25 et 150 °C

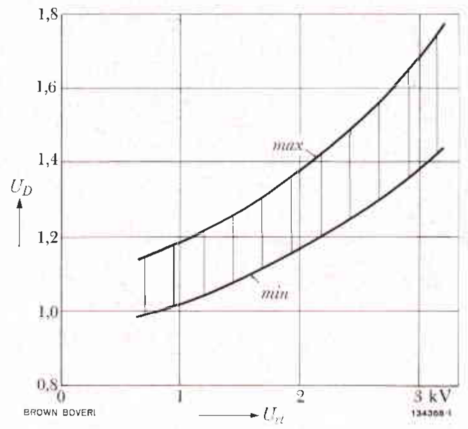


Fig. 7. – Limites de la chute de tension dans le sens direct pour des diodes p_+-p-n-n_+ en fonction de leur tension de rupture

Section active ≈ 200 mm²
Température initiale = 110 °C

U_D = chute de tension [V] dans le sens direct à 600 A
U_{rt} = tension de rupture des diodes

passage du courant lors de la rupture. Ainsi, si une région de la diode possède une tension de rupture plus faible que les autres (à cause d'une inhomogénéité du dopage du cristal, par exemple), le courant inverse l'échauffera, provoquant une augmentation de la tension de rupture et un déplacement de la zone de conduction. Le courant aura tendance à se répartir uniformément sur toute ou, du moins, une grande partie de la section de la diode.

La capacité de surcharge de l'élément dans le sens inverse peut être mesurée par application d'impulsions de tension dans la région de rupture [8]. La tension et le courant, pendant un tel essai, sont représentés sur la figure 5. Ces surcharges doivent pouvoir être répétées, sans présenter de danger pour l'élément. Cependant, si l'on augmente exagérément le courant inverse, il arrive un moment où la diode est détruite, généralement par fusion locale du silicium. Pour un type déterminé de diode, l'énergie dissipée admissible par surcharge en fonction de la longueur de l'impulsion est représentée sur la figure 6.

Dans le sens direct, la chute de tension dépend de la tension de rupture par avalanche. Cette dépendance provient du fait que l'épaisseur totale de la zone p-n de la diode p_+-p-n-n_+ doit être choisie telle que la zone de charge d'espace puisse s'y établir librement. Plus la tension de rupture est choisie grande, plus l'épaisseur de la zone p-n doit être grande, d'où une augmentation de la résistance de l'élément. Nous avons représenté sur la figure 7 les limites de la chute de tension dans le sens de conduction en fonction de la tension de rupture d'une série de diodes au silicium, conçues pour un courant nominal de 200 A.

Les diodes p_+-p-n-n_+ que nous venons de décrire, représentent une solution du problème de la protection contre les surtensions, utilisant les techniques actuelles. La mise au point de ces éléments permet de simplifier ou de supprimer certains circuits destinés à les protéger contre les surtensions et même d'envisager leur utilisation comme éléments de protection d'installations.

EDOUARD EUGSTER

Bibliographie

[1] A.G. CHYNOWETH, G.L. PEARSON: Effect of Dislocations on Breakdown in Silicon p-n Junctions. *J. of Appl. Phys.*, vol. 29 (1958), n° 7, p. 1103 à 1110.

[2] R.L. DAVIES, F.E. GENTRY: Control of Electric Field at the Surface of P-N Junctions. *IEEE Trans. on Electron Devices*, vol. 7 (1964), p. 313 à 323.

[3] A. GOETZBERGER, W. SHOCKLEY: Metal Precipitates in Silicon p-n Junctions. *J. of Appl. Phys.*, vol. 31 (1960), n° 10, p. 1821 à 1824.

[4] W.C. DASH: Copper Precipitation on Dislocations in Silicon. *J. of Appl. Phys.*, vol. 27 (1956), n° 10, p. 1193 à 1195.

[5] F.W. GUTZWILLER: Controlled avalanche: A new approach to protecting silicon rectifier diodes against voltage transients. *Direct Current*, vol. 7 (1962), n° 12, p. 335 à 338.

[6] R.N. HALL, W.C. DUNLAP: P-N Junctions prepared by Impurity Diffusion. *Phys. Rev.*, vol. 80 (1950), n° 3, p. 467 à 470.

[7] W. SHOCKLEY, W.T. READ: Statistics of the Recombination of Holes and Electrons. *Phys. Rev.*, vol. 87 (1952), n° 5, p. 835 à 842.

[8] W. DECK: Halbleiter-Leistungsdioden. Entwicklungsstand und Entwicklungstendenzen. *Bull. Ass. Suisse Elect.*, vol. 56 (1965), n° 13, p. 509 à 517.

Supraconductibilité et cryogénie

537.312.62:621.59

On passe en revue les possibilités offertes par la mise au point des supraconducteurs durs. Celle-ci ouvre des perspectives très intéressantes pour la création de champs magnétiques intenses de grands volumes. Les échecs rencontrés jusqu'ici en courant alternatif donnent un regain d'intérêt aux cryomachines. Un important travail de développement reste encore à faire. On expose quelques expériences pratiques dans la réalisation et l'excitation de solénoïdes supraconducteurs.

Introduction

Il est vain de rappeler l'accroissement rapide des dimensions des machines électriques, entraîné par l'augmentation de la consommation d'énergie et des considérations de rendement.

La venue sur le marché de matériaux supraconducteurs «durs» capables de garder leurs propriétés en présence de champs magnétiques de l'ordre de 100 kOe a déclenché une vague d'espoirs nouveaux. L'amère constatation que les caractéristiques physiques conférant leurs propriétés aux supraconducteurs durs impliquent des pertes par hystérésis et courants de Foucault, limite à l'heure actuelle leur utilisation aux courants continus. Ceci, par conséquent, a eu pour effet de conférer un regain d'intérêt aux cryomachines quelque peu éclipsées par les nouvelles découvertes technologiques. Par le préfixe «cryo» on entend ici une machine fonctionnant aux températures inférieures à 77 °K sans être pour autant supraconductrice.

Du point de vue de la technique cryoélectrique, on peut se demander si la distinction supra–cryo s'impose vraiment, surtout si l'on considère les courants alternatifs avec lesquels, contrairement à la disparition brusque de toute résistance en courant continu, une résistivité persiste dans les supraconducteurs en dessous de leur température critique. Du point de vue physique, on sait qu'il en est bien autrement. Ce qu'il nous faut considérer ici, ce sont les domaines d'utilisation dans l'espace champ–fréquence et distinguer les zones délimitées par la limite $H \approx 20$ kOe et les fréquences nulles, 50 à 100 Hz, et au-delà.

Aujourd'hui, on est sûr des possibilités offertes par les supraconducteurs en courant continu pour des champs dépassant même 100 kOe. Quant aux autres domaines, les spécialistes sont très partagés; il y en a même qui ne croient en l'avenir, ni du mode supra, ni du mode cryo. On ne s'accorde que sur un point: il ne pourra s'agir que de grandes unités.

En courant continu, les pertes d'un bobinage supraconducteur se réduisent aux pertes cryogéniques normales que l'on trouve dans un cryostat contenant de l'hélium liquide à 4,2 °K. En courant alternatif, ces pertes sont accrues par la production d'énergie au sein même du bobinage. On se demande alors tout de suite pourquoi s'acharner à extraire des calories à 4,2 °K lorsque l'on peut, à énergie mécanique égale, extraire davantage de calories à une température supérieure, par exemple dans un bobinage cryogénique.

Considérons deux bobinages avec un taux de perte $P(T_1)$, l'un supraconducteur, fonctionnant à la température $T_1 = 4$ °K, l'autre en aluminium

très pur par exemple travaillant à $T_1 = 20\,°K$. La puissance mécanique P nécessaire à la température T_2 sera pour chaque bobinage:

$$P(T_2) = P(T_1)\left[1 + \frac{T_2 - T_1}{T_1}\,\frac{1}{\eta(T_1)}\right]$$

Si l'on tient compte du fait que le rendement η d'une pompe à chaleur fonctionnant entre 300 et 20 °K atteint le tiers de celui du cycle de Carnot équivalent, alors que le rendement d'une pompe à chaleur typique fonctionnant entre 300 et 4 °K n'atteint que le douzième de celui de Carnot, on trouve que, à puissance mécanique absorbée égale, on peut tolérer vingt fois plus de pertes dans le bobinage à 20 °K que dans celui à 4 °K. Le problème est donc de savoir dans quelles limites on peut augmenter η ou diminuer $P(T_1)$, ensuite de comparer avec une technique classique qui, elle, a déjà fait ses preuves.

Les matériaux supraconducteurs et cryogéniques

La mise au point du matériau supraconducteur est de première importance car aussi bien la combinaison métallurgique que la forme du conducteur (fil, câble, ruban) conditionnent les performances du système.

Le physicien désireux de construire des systèmes supraconducteurs constatera bien vite qu'il aura deux écueils financiers majeurs à affronter: premièrement, le prix de l'hélium liquide qui varie dans le commerce de 30 à 70 Fr/l à raison de quelques milliers de litres par an; deuxièmement, le prix des supraconducteurs qui, sur le marché actuel, varie de 5000 Fr/kg pour l'alliage niobium-zirconium (Nb-Zr) à 18 000 F/kg pour les composés de niobium-étain (Nb-Sn).

Bien qu'un nombre considérable, plusieurs centaines, de combinaisons chimiques ou d'alliages connus aient des propriétés supraconductrices, on n'en retient que 4 à 5 (voir le tableau) pour des applications techniques. La plus haute température critique connue ($T_c = 18\,°K$) est celle de la combinaison niobium-étain (Nb-Sn). Le champ critique des composés de vanadium-gallium d'abord estimé à 350 kOe a été mesuré. Il ne dépasse pas 200 kOe. En pratique, le Nb-Zr est indiqué jusqu'à des champs de 50 kOe, le Nb-Ti jusqu'à 80 kOe, alors que le Nb-Sn s'impose au-delà.

Caractéristiques des supraconducteurs à champ magnétique critique élevé

Supraconducteur		Température critique T_c [°K]	Champ critique H_c [kOe]
$Pb_{1-x} - Bi_x$	(x = 0,50)	8,4	> 20
$Nb_{1-x} - Zr_x$	(x = 0,25)	10,8	70
	(x = 0,33)	10,8	75
$Nb_{1-x} - Ti_x$	(x = 0,33)	9,3	120
$Nb_{1-x} - Sn_x$	(x = 0,25)	18,0	≈ 220
$V_{1-x} - Ga_x$	(x = 0,25)	14,5	≈ 200

La fabrication de ces supraconducteurs se heurte à certaines difficultés dues à leur point de fusion élevé (2415 °C pour le Nb par exemple), à leur grande dureté (200 à 300 degrés Vickers pour le Nb-Zr), ou à l'affinité du Zr pour l'oxygène, à la teneur globale en oxygène de l'alliage devant rester finalement inférieure à quelques centaines de ppm.

Les alliages Nb-Zr, Nb-Ti se distinguent fondamentalement des combinaisons chimiques Nb-Sn ou V-Ga. Les premiers tirent leurs hautes densités de courant critique du haut degré (> 99 %) de matriçage et de tréfilage à froid (fig. 1). On les obtient sous forme de fils (⌀ = 0,25 mm), de câbles ou de rubans de cuivre incrustés de fils. Cette

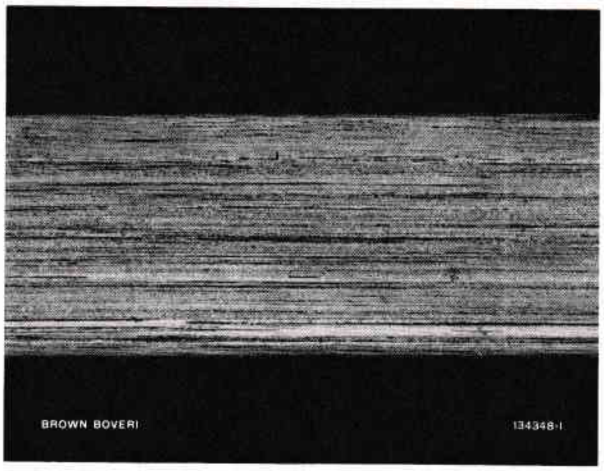


Fig. 1. – Coupe métallographique longitudinale d'un fil de Nb-25% Zr, montrant sa structure longitudinale prononcée

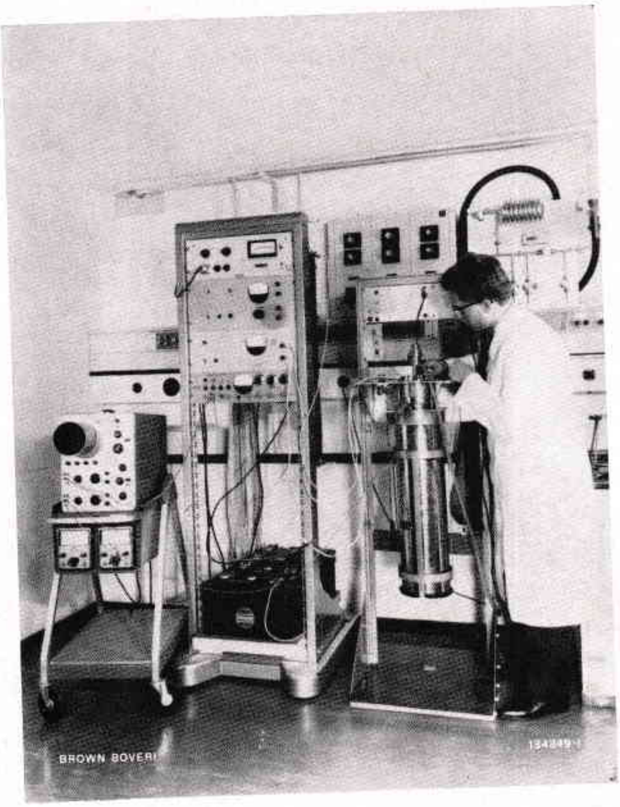


Fig. 2. – Dispositif de mesure du courant critique d'échantillons

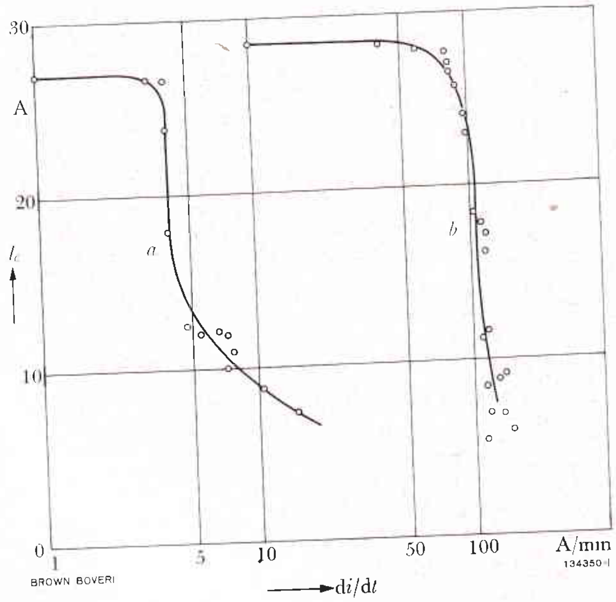


Fig. 3. – Influence de la vitesse de montée de courant di/dt sur le courant critique I_c

	Dimensions du bobinage	
	a	*b*
Diamètre intérieur	14,2 mm	30,0 mm
Diamètre extérieur	72,4 mm	62,3 mm
Longueur	44,0 mm	65,0 mm
Nombre de spires par cm²	789	753
Matériau	Nb-33% Zr	Nb-25% Zr

dernière forme s'emploie de plus en plus, car le travail de bobinage s'en trouve réduit et la probabilité d'un blocage thermique incontrôlé de la bobine dû à un défaut local d'un brin se trouve éliminée. L'alliage Pb-Bi n'a pas encore trouvé d'application pratique, et ceci à cause de sa densité de courant critique trop faible; il en est de même du V-Ga dont la technologie n'est pas encore au point. Les principaux supraconducteurs à base de Nb-Sn sont obtenus soit par réduction chimique des chlorures en phase gazeuse et dépôt sur ruban d'acier (procédé RCA), soit par trempage dans l'étain d'un ruban de Nb et diffusion thermique avant le bobinage (National Research Co.) ou après ce dernier (General Electric).

Dans de nombreux cas, cependant, la densité de courant obtenue en bobines n'atteint pas celle indiquée par la mesure sur un fil court. On a pu attribuer cette dégradation à des pertes microscopiques («flux jumps») lors de l'excitation de la bobine, une trop grande vitesse d'accroissement du champ pouvant en outre contribuer à réduire le courant maximal (fig. 3). Par un refroidissement adéquat de l'enroulement, on parvient dans bien des cas à éliminer cette dégradation. La densité moyenne de courant ne se trouve pas accrue, mais la quantité totale et par conséquent le coût de l'enroulement sont diminués.

On a vu plus haut que les hautes densités de courant impliquent en courant alternatif des pertes relativement élevées dont la suppression complète est peu probable. Il faudra trouver un compromis tenant compte de la densité de courant, des pertes et du rendement de la pompe à chaleur. C'est un problème qui fait actuellement l'objet d'études.

Dans les machines cryogéniques, on envisage comme conducteur l'aluminium très pur. Grâce à sa faible magnétorésistance, il supplante le cuivre aux très basses températures en présence d'un fort champ magnétique. Des modèles de transformateurs dont l'enroulement est composé de feuilles d'aluminium très minces refroidies dans l'hydrogène liquide ont été réalisés [1][1].

---

[1] Nombres entre crochets, voir la bibliographie, p. 47.

Quelques expériences pratiques

Le calcul des champs magnétiques

Dans les lignes qui suivent, il s'agit en principe de bobines sans fer. Que l'on veuille dimensionner un solénoïde compensé destiné à produire un champ magnétique très uniforme au voisinage de son centre ou que l'on veuille calculer le champ d'une paire de Helmholtz en un point quelconque de l'enroulement, on a intérêt à utiliser une calculatrice numérique.

Dans le premier cas, on a avantage à utiliser les expressions du champ magnétique d'un solénoïde établies par Garrett [2]. C'est un problème facile pour la calculatrice IBM 7070 de notre centre de calcul. Les développements en série convergent bien au voisinage du centre. Lorsqu'on veut au contraire connaître le champ loin du centre, ces expressions convergent trop lentement et il faut décomposer le solénoïde en anneaux ou couches minces élémentaires [3]. Pour ce genre de problèmes, on a exprimé le champ d'une couche mince au moyen d'intégrales elliptiques complètes du premier, deuxième et troisième ordre, pour lesquelles des sous-programmes avaient déjà été établis pour la calculatrice Siemens 2002 de notre centre de calcul.

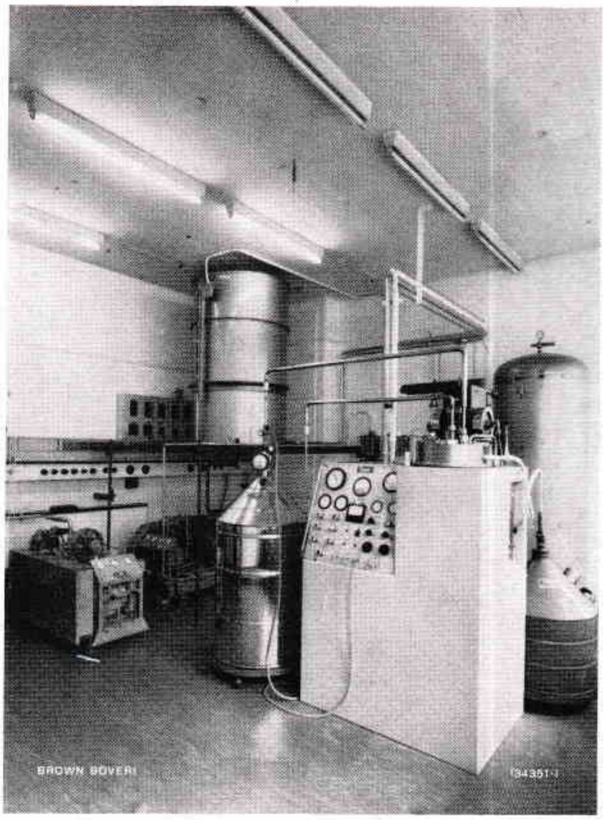


Fig. 4a. – Liquéfacteur d'hélium

Les installations de notre laboratoire des basses températures

Elles comprennent trois liquéfacteurs d'azote Philips PLN-106 répartis en différents points de l'usine, ainsi qu'une machine A.D. Little-Collins type 200 pour la liquéfaction semi-automatique continue de l'hélium (fig. 4a, b). Le cas échéant, la machine peut être transformée en réfrigérateur à circuit fermé avec refroidissement par hélium gazeux entre 4,2 et

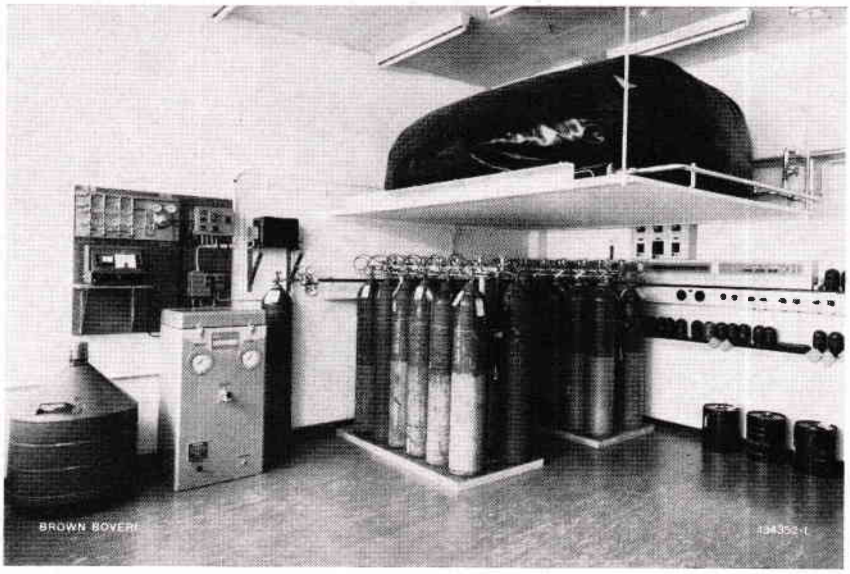


Fig. 4b. Installation de récupération et purification d'hélium gazeux

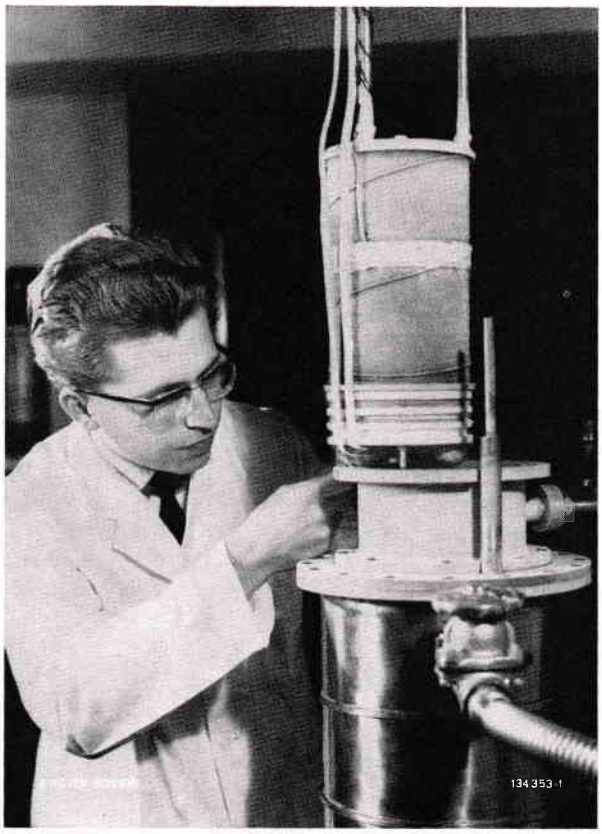


Fig. 5. – Solénoïde supraconducteur au sortir du cryostat

Diamètre de l'ouverture 100 mm
Champ maximal au centre 30 kOe

30 °K. Des cryostats en feuilles minces d'acier inoxydable sont confectionnés dans nos ateliers.

Solénoïdes supraconducteurs

Avec les premiers solénoïdes construits, on avait à faire face à deux difficultés majeures: l'apparition de tensions de plusieurs kilovolts à l'intérieur du bobinage lors d'une transition à l'état normal et la réduction de la densité de courant critique d'un facteur difficilement prévisible (phénomène de dégradation mentionné plus haut). L'une et l'autre de ces difficultés ont pu être éliminées totalement ou presque par un cuivrage électrolytique du fil et par l'adjonction massive d'indium au bobinage.

Jusqu'à présent, nous avons réalisé dans notre laboratoire des solénoïdes ayant des ouvertures utiles jusqu'à 120 mm et des champs magnétiques d'une intensité variant de 40 à 70 kOe (selon la dimension de la bobine).

L'utilisation de câbles supraconducteurs a l'avantage d'éviter un nombre trop grand de connections. Tandis que les soudures par points (fig. 6a et b), en l'absence d'un champ magnétique, influent peu sur la densité de courant critique, celle-ci est par contre grandement diminuée à l'intérieur d'une bobine (fig. 7). Cette diminution de la densité de courant

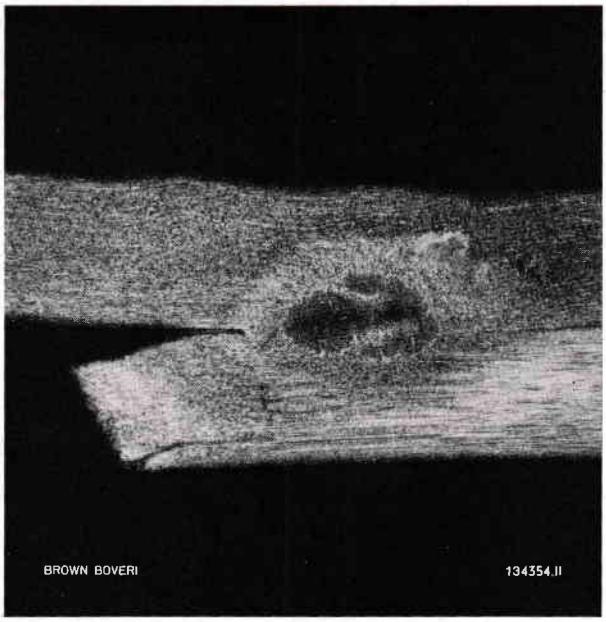


Fig. 6a. – Coupe métallographique d'une soudure par point entre deux fils de Nb-25% Zr

Disparition des stries dues au travail à froid (grossissement: 75)



Fig. 6b. – Coupe métallographique d'une soudure par points entre deux fils de Nb-25% Zr

Apparition de zone de recristallisation (grossissement: 750)

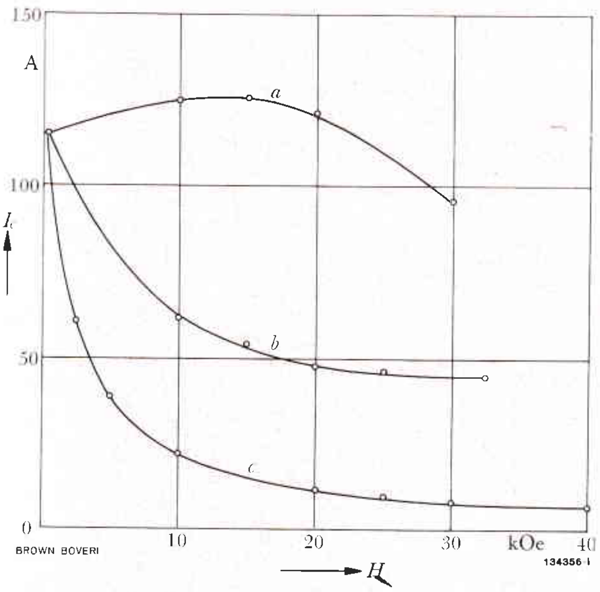
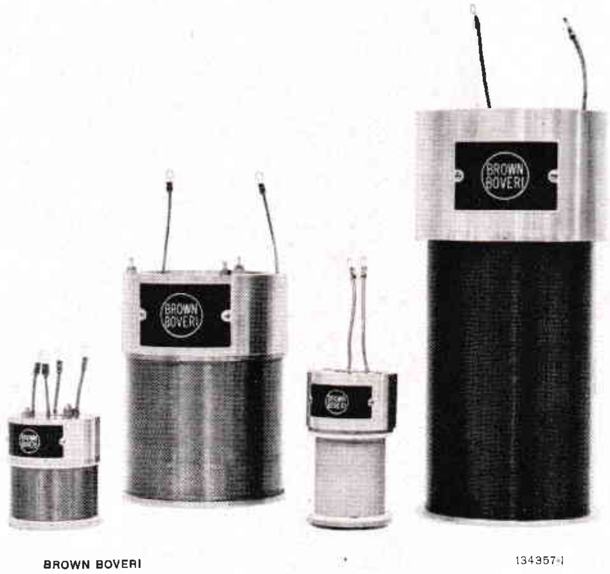


Fig. 7. – Courant critique I_c d'une jonction supraconductrice entre deux fils de Nb-25% Zr en fonction du champ magnétique H

a = soudure par points parallèle au champ
b = contact mécanique perpendiculaire au champ
c = soudure par points perpendiculaire au champ



a b c d

Fig. 8. – Solénoïdes supraconducteurs expérimentaux

	a	b	c	d
Diamètre de l'ouverture	12 mm	120 mm	25 mm	100 mm
Champ maximal au centre	57 kOe	18 kOe	40 kOe	34 kOe

dans un champ perpendiculaire s'explique par l'action des forces électromagnétiques sur les tubes de courant. Nous sommes arrivés à réaliser des jonctions entre supraconducteurs dont la résistance ne dépasse pas $3 \cdot 10^{-8}\ \Omega$. Les contacts par simple pression mécanique ont pourtant l'avantage de supporter des courants plus élevés en présence d'un champ magnétique.

Grâce à leur grande résistance à la rupture, 20 000 kg/cm² environ, soit le double de celle de l'acier, il semble que les alliages du type niobium-zirconium soient appropriés à la création de champs magnétiques de grands volumes. Afin de maintenir l'inductance à un niveau acceptable, il faudra envisager des courants importants, ce qui pose le problème de la rentabilité de l'excitation: amener du courant fourni par une source à la température ambiante ou en produire à très basse température, au moyen d'une pompe à flux par exemple [4].

La voie est ouverte. Les problèmes à résoudre, à savoir: refroidissement, excitation, dispositifs de sécurité, sont du domaine de l'ingénieur.

JEAN-MARIE RAYROUX

Bibliographie

[1] Utilisation en électrotechnique des métaux purs aux basses températures. Conférence de la Société Française des Electriciens. *Rev. gén. élect. Paris*, vol. 74 (1965), n° 6.

[2] D.B. MONTGOMERY: Some useful information for the design of air core solenoids. Airforce Office of Scientific Research (AFOSR) 1525. M.I.T. Nov. 1961.

[3] K. FOELSCH: Magnetfeld und Induktivität einer zylindrischen Spule. *Archiv für Elektrotechnik*, vol. 30 (1936), n° 3, p. 139 à 157.

[4] H. VAN BEELEN et al.: Flux pumps and superconducting solenoids. *Physica*, vol. 31 (1965), n° 4, p. 413 à 443.

Détermination de l'orientation de monocristaux par la méthode de réflexion de Laue

548.734.26

L'utilisation des monocristaux dans la technique moderne est de plus en plus fréquente. Leur importance est grande dans l'électrotechnique, l'acoustique, l'optique et la physique nucléaire. Il est nécessaire d'orienter les monocristaux (lamelles de quartz piézoélectrique ou tranches de semi-conducteurs) pour utiliser convenablement leurs propriétés anisotropes. L'orientation de ces cristaux peut se faire de diverses manières: l'une des plus importantes est la diffraction X. Cet article décrit la méthode par réflexion de Laue et donne quelques exemples simples d'application.

Généralités sur les monocristaux

Les monocristaux ont acquis une grande importance tant dans la recherche fondamentale que dans la technique. De nombreux problèmes de la physique des solides et de la métallographie (conductibilité thermique, semi-conducteurs, photoconducteurs, basses températures, phénomènes ferroélectriques, ferromagnétiques et optiques) ont pu être résolus au cours de ces dernières années par l'étude des monocristaux. Les monocristaux sont caractérisés par leur anisotropie, c'est-à-dire que leurs propriétés ne sont pas les mêmes dans toutes les directions.

Cette propriété permet de nombreuses applications, par exemple en électrotechnique (transistors, diodes semi-conductrices), en acoustique (émetteurs et récepteurs sonores), en optique (prismes, fenêtres), en physique nucléaire (compteurs) ainsi qu'en joaillerie et pour la fabrication des paliers. Les objets fabriqués en monocristaux, comme par exemple les quartz piézo-électriques ou les lamelles de semi-conducteurs (en Ge, Si, GaAs, etc.) doivent être orientés par rapport aux axes cristallographiques. Ceci est indispensable si l'on désire étudier des propriétés physiques ou chimiques en fonction de l'anisotropie, ou si l'on désire utiliser au mieux certaines propriétés anisotropiques. La position dans l'espace des axes cristallographiques principaux peut être déterminée par différentes méthodes: par la position des plans de clivage, par la symétrie et la forme des figures d'attaque, et par des méthodes optiques, électriques et de diffraction X.

On utilise la diffraction X lorsque les monocristaux n'ont pas de faces extérieures définies, lorsque la méthode doit être non destructrice, lorsque le monocristal est trop petit pour que l'on puisse utiliser une méthode optique, ou pour toute raison (cristaux isotropes, épitaxie) empêchant l'emploi d'une autre méthode.

La méthode de réflexion de Laue est particulièrement simple: si le rayon incident est parallèle à un axe de symétrie, le diagramme d'interférence montre une disposition symétrique des points d'interférence. Les diagrammes de Laue symétriques permettent de fixer le type et la direction des éléments de symétrie du cristal.

Si l'orientation du cristal est déjà connue de façon approximative et si un seul plan doit encore être déterminé, on utilise souvent la technique du tube compteur. La fente d'entrée de celui-ci est placée dans une position correspondant au double de l'angle de diffraction d'une famille de plans donnant une forte diffraction. On tourne alors le cristal jusqu'à ce que le rayon diffracté pénètre dans le tube compteur, et on peut déterminer ainsi l'angle du rayon incident avec la famille de plans.

Partie théorique

La notion de structure

On distingue dans la structure d'un solide [1][1]:

La structure grossière (macrostructure)

Celle-ci se reconnaît à l'œil nu (par exemple, une ségrégation dans un bloc de fonte). Elle est du domaine de la technologie.

[1] Nombres entre crochets, voir la bibliographie, p. 60.

La structure microscopique (de phase)

Elle concerne les limites et l'orientation des zones monocristallines dans un solide polycristallin. Elle est visible au microscope. Son cadre scientifique est la thermodynamique.

La structure secondaire (des défauts)

Elle n'est plus visible au microscope et, par suite d'une périodicité insuffisante, apparaît faiblement en diffraction X. On peut l'étudier au moyen d'un microscope électronique à haute résolution, ou par d'autres méthodes indirects. Des zones monocristallines ayant de petites variations d'orientations (les structures dites en mosaïque) ont une telle structure secondaire. Il faut citer également la répartition et la structure des dislocations dans les formations cristallines, les localisations des séparations et les ordres locaux. Le cadre scientifique est la mécanique statistique complétée par des modèles quantiques simplifiés.

La structure atomique (structure fine, cristallographique)

Elle s'étudie par diffraction X, électronique ou neutronique. On distingue dans l'état solide les structures amorphes et cristallines; cependant de nombreuses formes intermédiaires existent (par exemple, matières synthétiques semi-cristallines).

La structure cristalline obtenue par l'étude de la diffraction X est le cadre géométrique de la liaison chimique. Celle-ci, comme la structure atomique, est du ressort de la mécanique quantique.

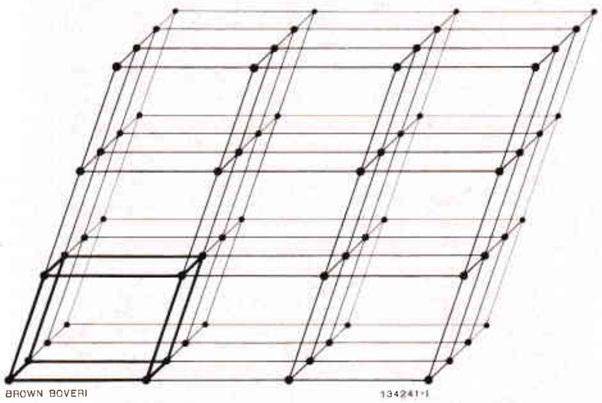


Fig. 1. – Réseau tridimensionnel (réseau spatial)

Les principes de la structure cristalline

Toute substance cristalline homogène en croissance libre prend une forme caractéristique limitée par des surfaces planes. La structure interne, dont dépend la structure externe, est de beaucoup la plus importante, parce que la forme extérieure est aussi déterminée par de nombreux facteurs. Les cristaux ont une structure cellulaire (réseau), c'est-à-dire que leurs éléments constitutifs (ions, atomes ou molécules) sont fixés régulièrement dans l'espace par des forces attractives et répulsives (fig. 1). Ce réseau spatial détermine le comportement physique et chimique des cristaux. Ce réseau se répète quasi infiniment dans l'espace, comme les mailles d'un grillage ou le dessin d'un tapis, et ce non seulement dans un plan mais dans les trois dimensions de l'espace. Un espace ainsi constitué est appelé un «discontinuum». En conséquence, on définira ainsi le cristal:

Un cristal est un «discontinuum» homogène (partout identique) et anisotrope (ses propriétés varient avec la direction).

Les relations de symétrie de ces réseaux sont décrites par 230 groupes spaciaux.

Rayons X et cristaux

Les rayons X sont diffractés différemment selon la structure du réseau cristallin. Il en découle une méthode d'identification des cristaux. On utilise également les rayons X pour déterminer la structure d'une substance.

Les rayons X sont diffractés uniquement par les électrons des ions, des atomes ou des molécules. Les résultats obtenus par la diffraction des rayons X ne concernent donc que les électrons. Comme les positions de l'atome et de l'électron sont liées, on peut déterminer la structure cristalline d'une substance en déterminant la position des électrons.

Lorsque l'on irradie un cristal par un faisceau de rayons X, on observe des faisceaux émergents qui peuvent interférer. M. von Laue explique ce phénomène en postulant une diffraction sur un réseau tridimensionnel. W.H. Bragg et W.L. Bragg simplifient la théorie et l'interprètent en admettant une réflexion fictive du faisceau X sur les plans cristallins qui se comporteraient comme des miroirs semitransparents [2, 5, 6, 7, 8, 9]. Cette hypothèse permet de déduire facilement la relation de Bragg $n\lambda = 2d \sin\Theta$, où λ est la longueur d'onde du rayonnement X, d la

distance entre les plans de la famille considérée, Θ l'angle entre le faisceau incident et le faisceau émergent, et n un nombre entier (1, 2, 3...).

La méthode de Laue

Principales méthodes de diffraction X

L'examen de la formule de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin \Theta$$

montre que si on irradie un cristal ayant une distance entre plans égale à d, on obtient un rayon réfléchi lorsque, pour une longueur d'onde donnée, l'angle de réflexion Θ est respecté. Pour obtenir une diffraction avec un d donné, il faudra

- soit faire varier λ en laissant Θ constant (lumière polychromatique, méthode de Laue)
- soit faire varier Θ à longueur d'onde λ constante (lumière monochromatique)

On peut faire varier Θ soit en faisant subir au cristal une rotation sur lui-même (méthode du cristal tournant) soit en irradiant un échantillon contenant un grand nombre de petits cristaux orientés au hasard (méthode de la poudre, ou de Debye-Scherrer).

Principe de la méthode de Laue

Dans cette méthode [2, 3, 4, 5], le cristal est fixe (orienté). On l'irradie avec un faisceau de rayons X polychromatiques (rayonnement de freinage). On admet généralement que chaque longueur d'onde nécessaire pour obtenir une diffraction pour des plans distants de «d» est effectivement présente. Les plans «réfléchissent» alors les rayons ayant cette longueur d'onde dans une direction déterminée (valeur Θ). Tous les rayons ainsi «réfléchis» tombent sur une plaque photographique où ils causent des taches noires (taches d'interférences, taches de Laue).

On obtient ainsi une projection des plans d'un cristal (diagramme de Laue) grâce auquel on peut déterminer sans grandes difficultés les valeurs de l'angle Θ. En faisant varier la disposition du tube à rayons X, de l'échantillon et du film, on dispose de deux possibilités:

- la méthode par transparence (méthode originale de Laue) dans laquelle le film est disposé derrière le cristal. Seuls les rayons réfractés «en avant» sont enregistrés
- la méthode par réflexion, dans laquelle le film est disposé entre la tube à rayons X et l'échantillon. Seuls les rayons réfractés «en arrière» sont enregistrés.

Les taches de Laue se situent le long de courbes. Tous les rayons X réfléchis par les plans d'une «zone»[2] cristallographique se trouvent à la surface d'un cône dont l'axe coïncide avec l'axe de la zone et dont le demi-angle au sommet est égal à l'angle Φ (angle entre l'axe de zone et rayon incident). Les possibilités qui en découlent sont données au tableau I.

La figure 2 rend clair ce qui a été dit plus haut. Comme le diagramme de Laue représente une projection des plans cristallins, ce diagramme doit montrer également la symétrie du cristal.

[2] Les «plans d'une zone» sont tous les plans qui sont parallèles à une droite appelée axe de zone.

TABLEAU I

Angle Φ	Transparence	Réflexion
$\Phi < 45°$	Le cône de diffraction coupe le film selon une ellipse	Le cône de diffraction ne coupe pas le film placé en position «arrière»
$45° < \Phi < 90°$	Le cône de diffraction ne coupe pas le film placé en position «avant»	Le cône de diffraction coupe le film selon une hyperbole
$\Phi = 90°$	Le film est coupé par une droite passant par le rayon incident	

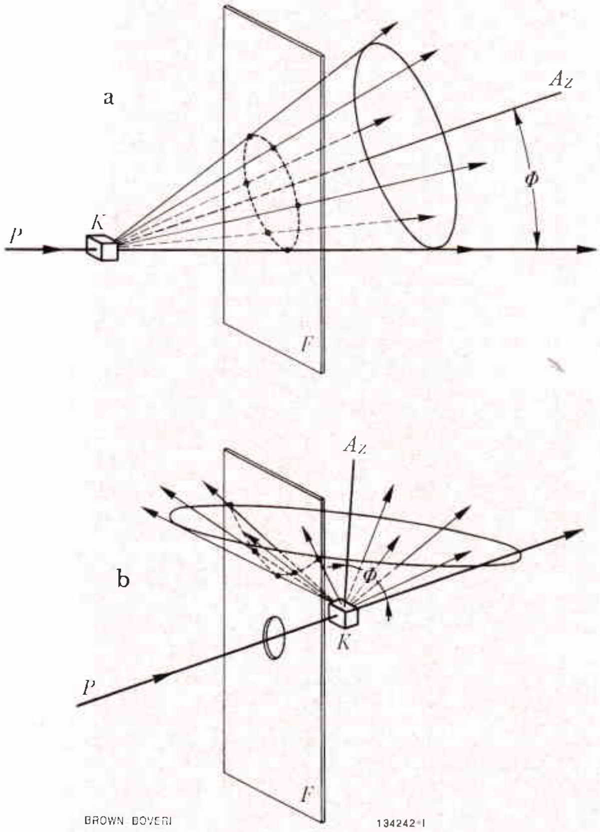


Fig. 2. – Représentation schématique de la position des taches de Laue

a: en transmission, sur des ellipses
b: en réflexion, sur des hyperboles

A_Z = axe de zone
P = rayon X incident
F = film
Φ = angle entre A_Z et P
K = cristal

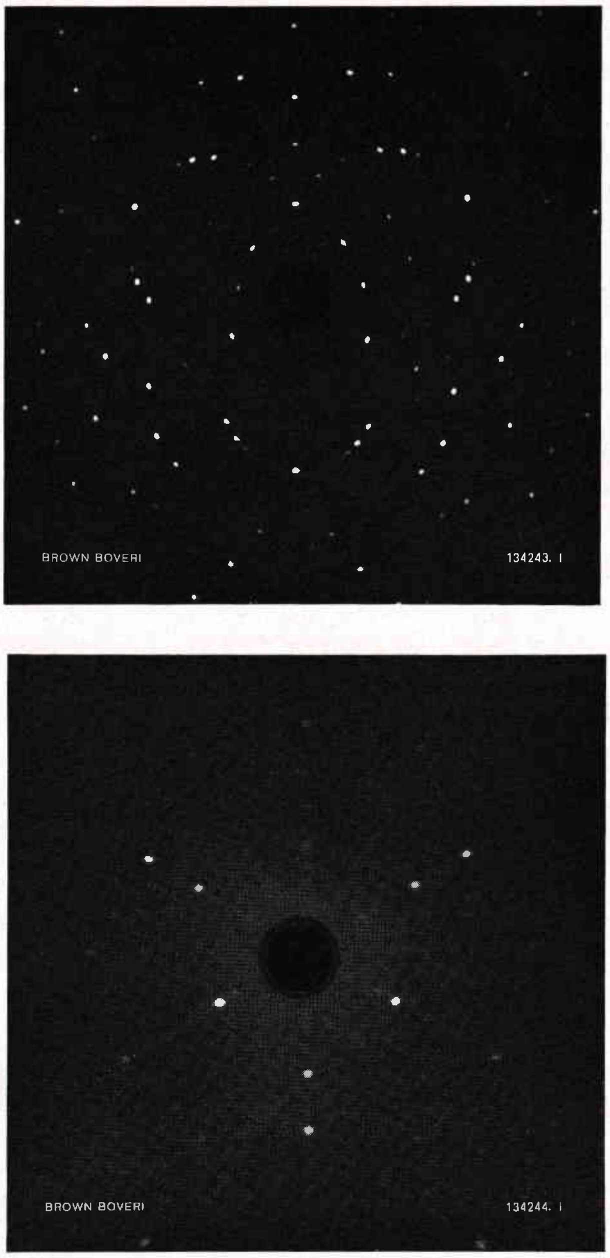


Fig. 3. – Diagramme de Laue d'un monocristal de Si orienté selon le plan (111)

en haut: par transmission
en bas: par réflexion

La figure 3 montre le cas d'un cristal de Si dont le plan[3] (111) est perpendiculaire au faisceau incident. On voit clairement la symétrie d'ordre 3. La position des taches de Laue dépend de l'orientation du cristal et peut donc aussi être utilisée pour l'orientation du cristal. On travaille généralement avec la méthode par réflexion, parce que l'échantillon ne doit être ni spécialement préparé ni limité en épaisseur. La méthode par transparence exige par contre des échantillons minces n'absorbant que faiblement le faisceau de rayons X.

[3] Les surfaces et plans cristallographiques sont symbolisés par des indices (h, k, l) où h, k et l représentent des nombres entiers qui donnent la position de ces surfaces et plans par rapport aux axes cristallographiques (par exemple [111]).

Principe de la détermination de l'orientation par la méthode de Laue

Les problèmes posés chez Brown Boveri sont tels que seule la méthode par réflexion peut être utilisée. Pour déterminer l'orientation d'un cristal, on détermine les coordonnées des taches de Laue sur le film. On peut alors calculer l'angle de diffraction

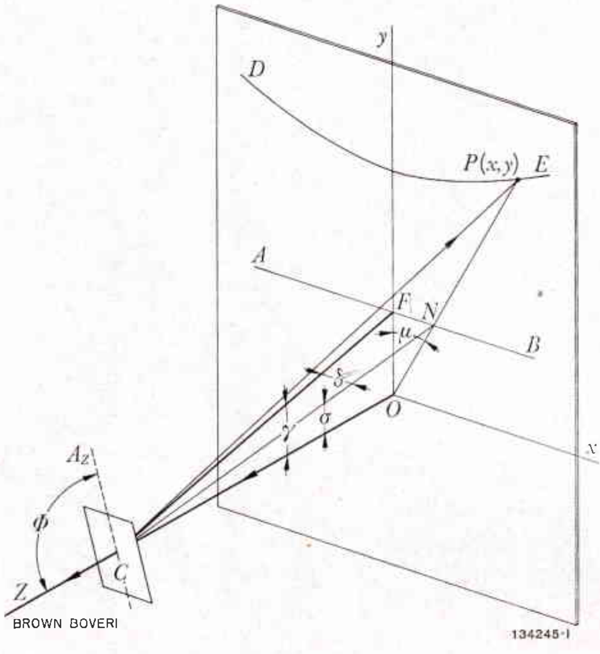


Fig. 4. – Interprétation de la diffraction de Laue

Φ = angle entre le faisceau incident et l'axe de zone
A_Z = axe de zone du cône de diffraction
OZ = direction du faisceau incident
CN = normale au plan C
x, y = coordonnées de P sur le film
ED = situation des points diffractés sur une hyperbole
AB = situation des points diffractés sur une droite
γ, δ = angles de la normale CN
μ, 2σ = angles du rayon diffracté CP
$\gamma = 90° - \Phi$

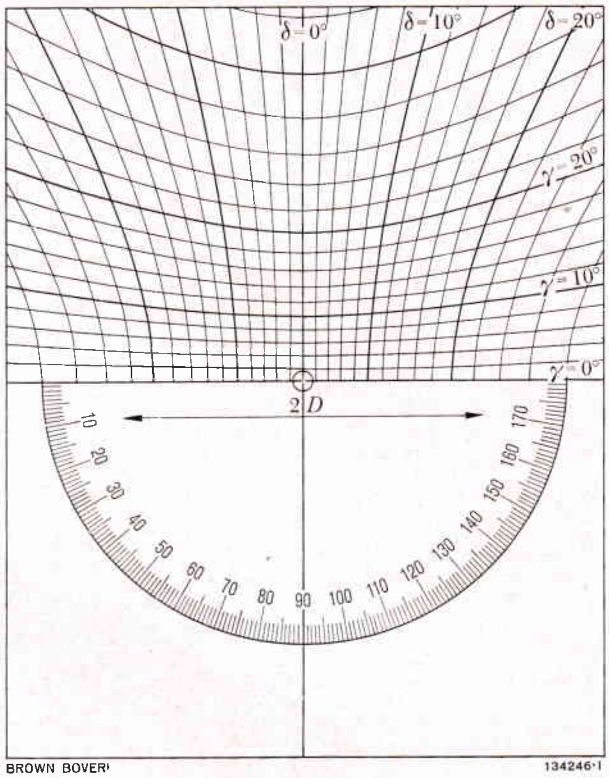


Fig. 5. – Réseau de Greninger pour l'interprétation des diagrammes de Laue

pour chaque tache. Ceci ne suffit pas pour identifier les plans cristallins puisque la longueur d'onde n'est pas connue. Pour l'identification, on dispose de plusieurs possibilités; l'une d'entre elles est représentée sur la figure 4.

Le rayon incident OZ est dirigé dans la direction de l'axe Z des coordonnées. La direction de la normale CN est donnée par les angles γ et δ, celle de la normale CP par μ et 2σ. Les angles μ et σ sont déterminés par les coordonnées x et y sur le film et par la distance cristal–film.

$$x = OP \sin \mu$$

$$y = OP \cos \mu$$

$$OP = OC \tan 2\sigma = D \tan 2\sigma$$

$$OC = D = \text{distances cristal–film.}$$

Les angles γ et δ des normales sont calculés au moyen des relations géométriques suivantes

$$\tan \mu = \frac{FN}{FO} = \frac{CF \cdot \tan \delta}{CF \cdot \sin \gamma} = \frac{\tan \delta}{\sin \gamma}$$

$$\tan \sigma = \frac{ON}{OC} = \left(\frac{FN}{\sin \mu}\right) \cdot \left(\frac{1}{CF \cdot \cos \gamma}\right) =$$

$$= \left(\frac{CF \cdot \tan \delta}{\sin \mu}\right) \cdot \left(\frac{1}{CF \cos \gamma}\right) = \frac{\tan \delta}{\sin \mu \cdot \cos \gamma}$$

Les angles γ et δ des normales permettent, à l'aide de la projection stéréographique, de déterminer l'orientation des plans correspondants, et en conséquence celle du cristal.

Greninger [6] a mis au point une méthode pratique de travail. Si l'on pose le réseau de Greninger, représenté sur la figure 5, sur le film, il est possible de lire directement, pour chaque tache d'interférence, les valeurs des coordonnées γ et δ. (On obtient ainsi non plus les coordonnées x et y d'un point mais les coordonnées angulaires des normales des plans provoquant les interférences.)

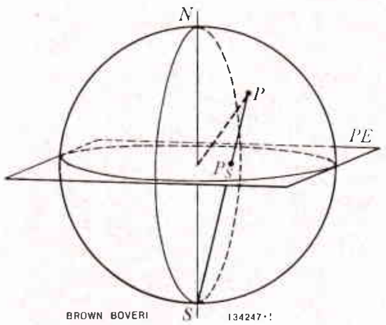


Fig. 6. – Principe de la projection stéréographique

Pour la légende, voir le texte.

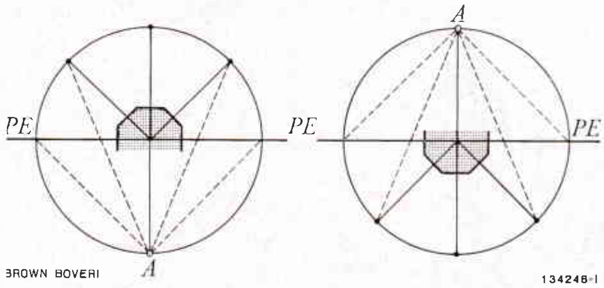


Fig. 7. – Projection stéréographique

à gauche: de la partie supérieure
à droite: de la partie inférieure

A = pôles de projection (nord, sud)

Dans certains cas favorables, il est possible de déterminer l'orientation du cristal uniquement au moyen de la symétrie des taches d'interférence.

Principe de la projection stéréographique

Pour représenter graphiquement des surfaces ou des plans cristallins, et les interférences qui en résultent, on utilise la projection stéréographique bidimensionnelle (fig. 6 et 7).

On trace les perpendiculaires aux surfaces du cristal passant par un point central de celui-ci. Les points de contact de ces perpendiculaires avec une sphère dont le centre coïncide avec le point central donnent les «pôles» *P* et fournissent une projection tridimensionnelle des surfaces cristallines. On obtient alors une projection plane en réunissant les pôles *P* de la partie supérieure de la sphère au «pôle sud» de celle-ci, les pôles *P* de la moitié inférieure de la sphère au «pôle nord». L'intersection de ces lignes de liaison avec le plan équatorial *PE* de la sphère donne la projection stéréographique.

Tous les points de la projection stéréographique se trouvent sur ou à l'intérieur du cercle équatorial: ce cercle est appelé «cercle de base de la projection stéréographique». La projection stéréographique possède deux propriétés importantes pour nous:

- Tous les cercles sur la sphère donnent après projection des cercles ou des droites (les zones cristallographiques). Les grands cercles (centre coïncidant avec le centre de la sphère et diamètre égal à celle-ci) jouent un rôle particulier.

- La projection stéréographique est conforme, c'est-à-dire que les angles sur la surface de la sphère sont égaux aux angles projetés.

Un point d'une surface ou d'un plan sur la projection peut être situé au moyen des coordonnées angulaires γ et δ. Pour ce faire, on utilise le réseau de Wulff [10, 11] (fig. 8) qui est formé de la projection des méridiens et parallèles tracés sur la sphère.

On travaille en général comme suit: on place sur le réseau de Wulff une feuille de papier transparent. On fixe, au moyen d'une épingle, le centre de ce papier sur le centre du réseau. On dessine alors chaque pôle selon ses coordonnées γ et δ: l'angle γ est compté à partir de l'équateur, l'angle δ à partir du centre du réseau de Wulff (fig. 9). Si l'on désire connaître l'angle entre les normales des deux plans, il suffit de tourner le papier transparent jusqu'à ce que les deux pôles coïncident avec la projection d'un grand cercle (méridien) et on lit la différence d'angles.

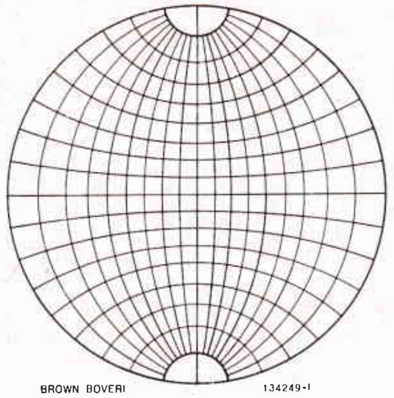


Fig. 8. – Réseau de Wulff avec graduations de 10°

(En pratique, on utilise un réseau de 10 cm de rayon et ayant des graduations de 2°.)

Orientation d'un cristal par la méthode de réflexion de Laue

Nous allons décrire en détail le mode opératoire pour quelques cristaux cubiques.

Renseignements généraux sur la méthode

La méthode de Laue nécessite un appareillage composé d'une source de rayons X (générateur et tube émetteur), d'un collimateur, d'un porte-échantillon, d'un film photographique et d'un porte-film.

La figure 10 montre un tel appareillage dont les différentes parties sont montées sur un banc optique, le faisceau X étant l'axe optique. (Ce porte-échantillon ne convient que pour la détermination des angles de clivage de monocristaux.)

L'orientation complète d'un cristal nécessite l'utilisation d'une tête goniométrique permettant d'orienter l'échantillon dans toutes les directions. Les six possibilités de mouvements sont reconnaissables sur la figure 11.

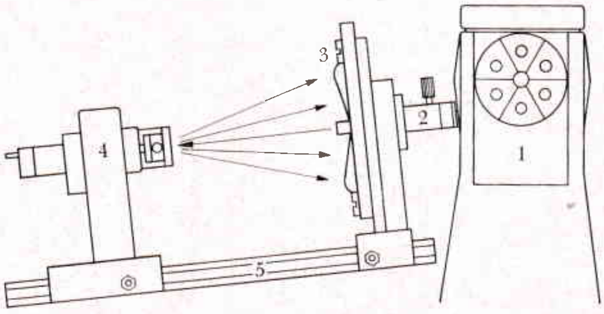


Fig. 10. – Schema de principe de l'appareil de réflexion de Laue

1 = source de rayons X (tube avec blindage)
2 = collimateur
3 = porte-film avec film
4 = porte-échantillon
5 = banc optique

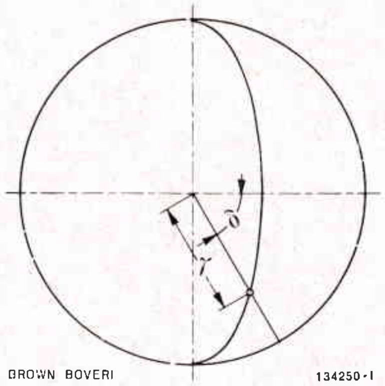


Fig. 9. – Position d'une surface polaire sur la projection stéréographique

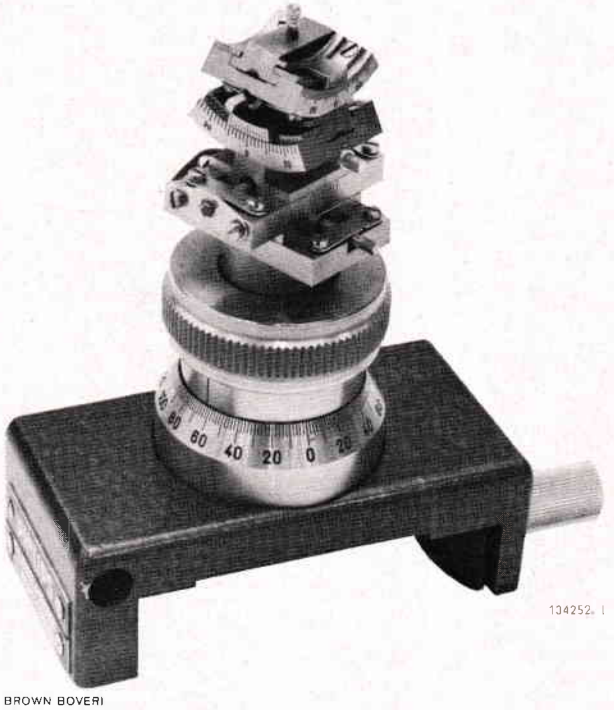


Fig. 11. – Tête goniométrique Philips, type PW 1031

Le cristal est amené au milieu du faisceau X par déplacements suivant les trois axes (deux glissières planes et un mouvement vertical). Pour orienter le cristal, le goniomètre est muni de deux glissières à surface circulaire qui permettent de modifier l'angle par rapport aux axes horizontaux. On rend l'axe du plan parallèle au faisceau incident en tournant le cristal autour de l'axe vertical. La reproductibilité du positionnement est assurée par des graduations.

Orientation d'une plaquette monocristalline de GaAs

Le GaAs est un composé semi-conducteur qui possède de nombreux avantages sur les semi-conducteurs élémentaires (comme Si, Ge, etc.). Son importance dans la technique des semi-conducteurs est grande (utilisation dans les diodes à coupure rapide, les varactors, les diodes à effet tunnel,

les transistors, les piles solaires, les diodes électroluminescentes, les lasers-diodes, l'optoélectronique, etc.).

Nous avons orienté une plaquette de GaAs de façon exacte selon les axes (111), (010) et (110). Cette plaquette, tirée d'un barreau monocristallin, avait été coupée approximativement parallèlement au plan (111). On a monté ce cristal, épais de 1 mm, sur une tête goniométrique de manière à ce que sa surface soit perpendiculaire au faisceau de rayons X, et on a pris un premier diffractogramme (fig. 12). Pour l'interprétation, on a calqué et numéroté les taches de diffraction (fig. 13). Le calque étant posé sur un réseau de Greninger (voir page 52), on fait coïncider les axes des coordonnées et on détermine les angles γ et δ des taches de Laue.

On reporte alors les valeurs de γ et de δ sur un nouveau calque au moyen du réseau de Wulff et on obtient la projection stéréographique (fig. 14). Pour mesurer l'angle entre deux taches (c'est-à-dire entre deux plans), on tourne le calque jusqu'à ce que les deux taches coïncident avec un méridien. La différence de latitude donne l'angle cherché.

On voit sur le diagramme de Laue (fig. 12) comme sur la figure 13 que plusieurs hyperboles se coupent au point 1. L'hyperbole passant par 1 et 7 semble être un axe de zone important parce que l'on remarque de part et d'autre de cette ligne différentes taches symétriques (quoique un peu déformées) (fig. 15). Nous pouvons en conséquence admettre que le point 1 correspond à un plan de symétrie important, comme par exemple (111), (110) ou (010).

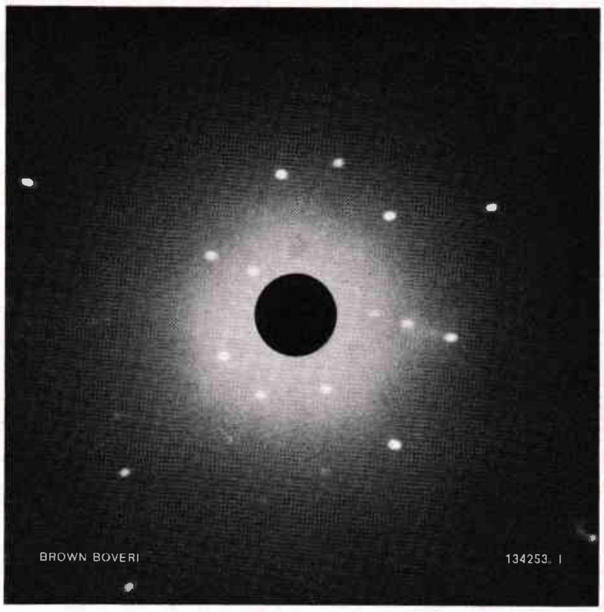


Fig. 12. – Diagramme de Laue d'une lamelle de GaAs

Rayon X perpendiculaire à la surface; anti-cathode en Cu, 40 kV, 20 mA, pose: 5 min.

De façon analogue, il est possible d'indiquer les autres taches de Laue. La figure 14 donne les indices pour les plans les plus importants. Une fois connue la position des plans (111), (110) et (010), il est aisé d'orienter ce cristal d'après eux. Les taches correspondantes doivent être amenées au centre de la projection stéréographique. Pour le point 1, on

TABLEAU II

Récapitulation des coordonnées γ et δ

Tache de Laue	Coordonnées		Tache de Laue	Coordonnées		Tache de Laue	Coordonnées	
	δ	γ		δ	γ		δ	γ
1	−24	12	12	−14	20	23	− 8,5	− 5,5
2	−10	6	13	− 7	26	24	− 4	−10
3	− 5	5	14	4	22	25	3,5	−17
4	9,5	0	15	10,5	24,5	26	9,5	−22,5
5	13	− 1	16	10	11	27	− 7	−14
6	17	− 2	17	19	11	28	− 3	−20
7	28	− 6	18	−21	− 1	29	3	−27,5
8	− 2	15,5	19	−18	−11	30	4	− 9
9	4	16	20	−16	−16	31	10,5	−14
10	15	18	21	−13,5	−23,5	32	23,5	−18
11	23	20	22	−12	−12	33	21,5	−22

TABLEAU III

Valeurs expérimentales		Données bibliographiques *		Conclusions	
n° de la tache de Laue	Valeur de l'angle	Plans considérés	Valeur de l'angle	n° de la tache	Plan correspondant
1 à 21	36°	(111) – (110)	35,3°	1	(111)
1 à 7	54°	(111) – (010)	54,7°	21	(110)
7 à 21	44°	(010) – (110)	45°	7	(010)

* Ces valeurs sont extraites de tables de constantes donnant les angles entre plans cristallins $(h_1k_1l_1)$ et $(h_2k_2l_2)$ dans le système cubique. Bibliographie [5, 9, 12, 13].

tourne le calque de 20° dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, jusqu'à ce que le grand cercle contenant les points 1 à 7 soit horizontal. Le cristal a alors la position donnée sur la figure 16. Les nouvelles coordonnées du point 1 sont $\delta = -26°$ et $\gamma = +3°$. Pour orienter le cristal selon le plan (111), il faut modifier en conséquence la position du cristal sur le goniomètre.

Le diagramme «orienté» de la figure 17 a été obtenu en modifiant comme suit les valeurs du goniomètre: petite glissière: $-20°$, grande glissière: $-3°$, axe de rotation: $+26°$.

L'orientation parallèlement à (110) et à (010) s'effectue de la même manière. Les figures 18 et 19 démontrent la réussite de cette correction.

Orientation d'un monocristal de W

On a voulu déterminer l'orientation de ce cristal par rapport à une surface. Le diagramme de Laue (fig. 20) semble indiquer que cette surface est approximativement parallèle au plan (110). Il est possible, dans un cas aussi simple, de calculer les

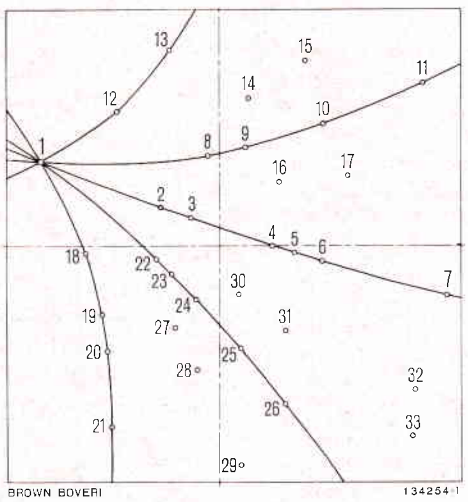


Fig. 13. – Calque du diagramme de la figure 12 et numérotation des taches de réflexion

Les taches de Laue des zones sont situées sur des branches d'hyperboles.

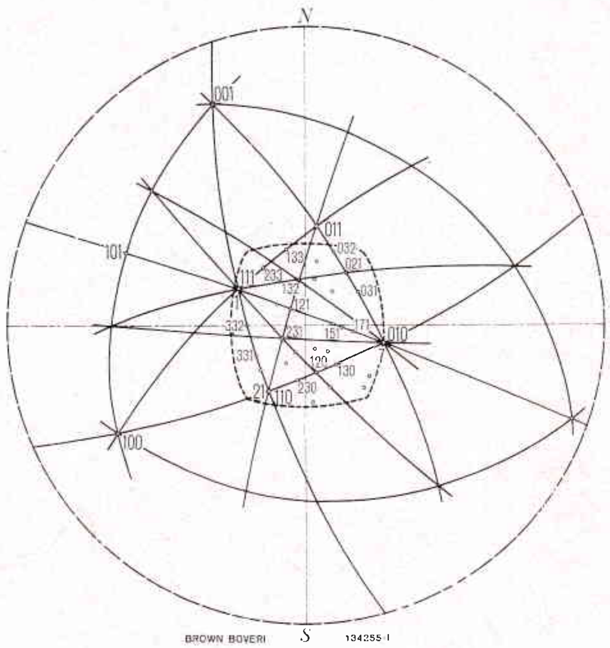


Fig. 14. – Projection stéréographique de GaAs

Les réflexions principales sont indiquées. Le «carré en trait interrompu» donne les limites de la figure 12.

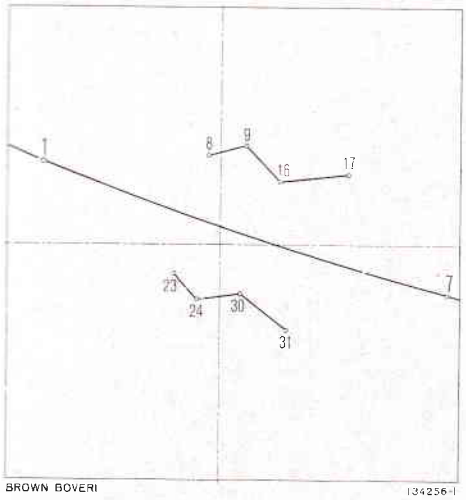


Fig. 15. – Symétrie de la zone 1 à 7

Représentation détaillée de la symétrie reconnaissable sur la figure 12.

paramètres simplement à l'aide d'un réseau de Greninger. La numérotation des taches de Laue est superflue, et on peut renoncer à une projection stéréographique. Le diagramme de Laue est posé sur le réseau de Greninger et tourné jusqu'à ce qu'une des hyperboles marquée coïncide avec une hyperbole du réseau. La modification angulaire de la petite glissière est lue directement sur la partie inférieure du réseau de Greninger (fig. 5). La grande glissière et l'axe de rotation sont corrigées selon les paramètres γ et δ.

Dans le cas présent, les corrections à apporter sont: petite glissière: $+7°$; grande glissière $-4°$; rotation: $+10°$.

La figure 21 montre le diagramme du cristal orienté parallèlement au plan (110). Le manque de netteté de certaines taches et l'existence de zones de noircissement indiquent que la surface du cristal est imparfaite.

TABLEAU IV

Réglage du goniomètre pour les plans (110) et (010)

Plan	Grande glissière	Petite glissière	Axe de rotation
(110) (tache n° 21)	+18°	+23°	+22°
(010) (tache n° 7)	− 3°	−20°	−28°

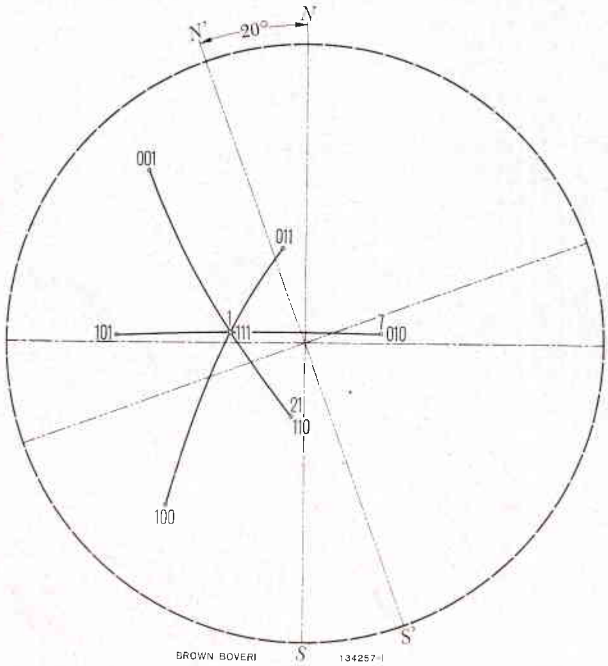


Fig. 16. – Rotation de 20°, dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, de la figure 14

Les points 1 à 7 sont sur une ligne horizontale.

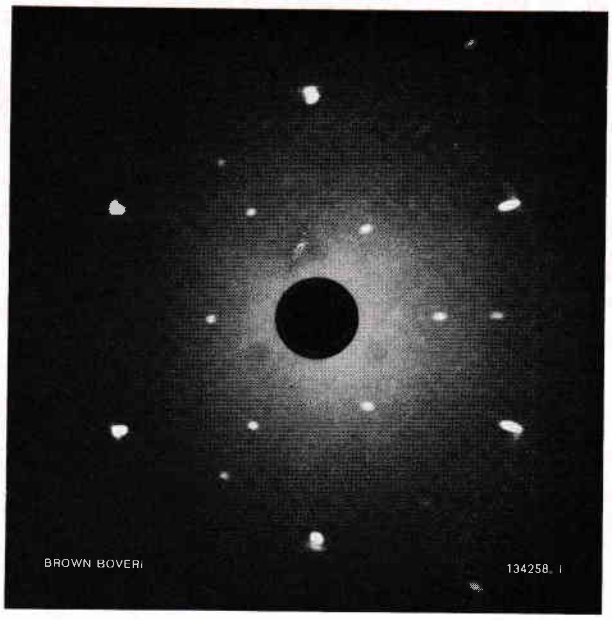


Fig. 17. – Diagramme de Laue d'un cristal de GaAs orienté selon (111)

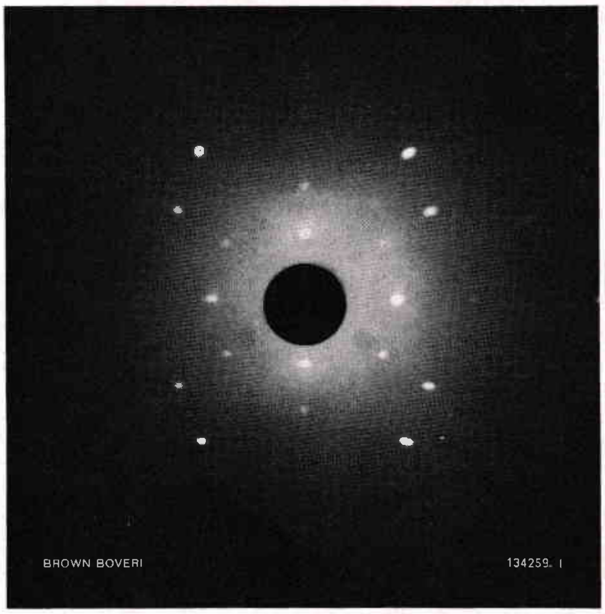


Fig. 18. – Diagramme de Laue, d'un cristal de GaAs orienté selon (110)

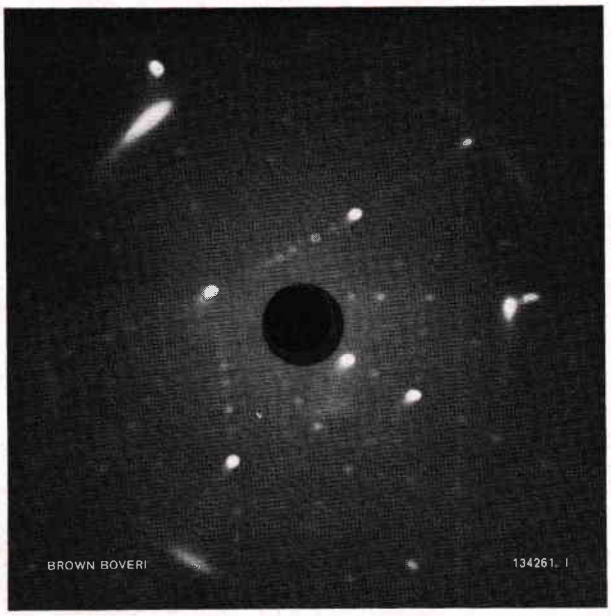


Fig. 20. – Diagramme de Laue d'un monocristal de W

Rayon incident perpendiculaire à la surface.

Orientation d'un cristal de Ta

On désire orienter un cristal de Ta parallèlement au plan (010). Le diagramme de la figure 22 (rayon incident perpendiculaire à la surface) montre une tache de forte intensité au-dessus de la perforation du film. Néanmoins, cette tache intense n'est pas due à un plan important, mais à un hasard: la réflexion de Bragg est causée par une longueur d'onde intense du spectre de raies caractéristique. Comme il est difficile d'interpréter les autres taches du film, nous avons construit la projection stéréographique (fig. 23).

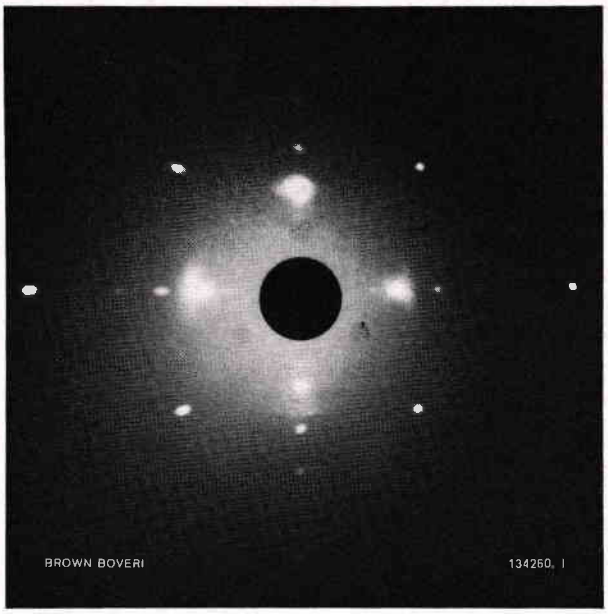


Fig. 19. – Diagramme de Laue d'un cristal de GaAs orienté selon (010)

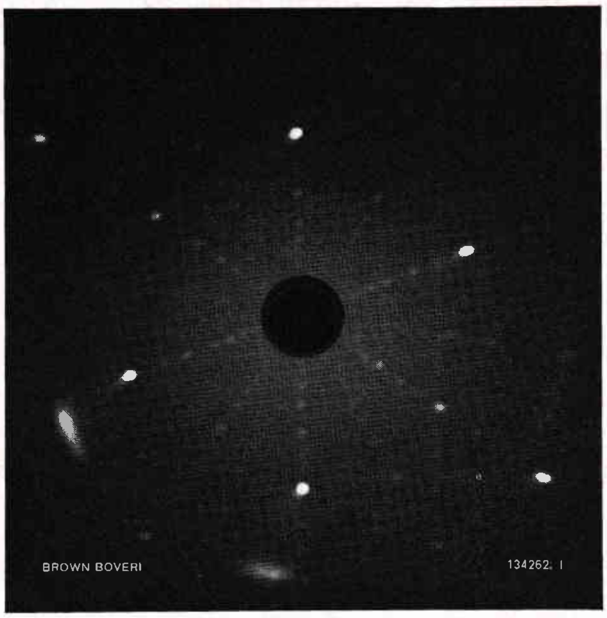


Fig. 21. – Diagramme de Laue d'un cristal de W orienté selon (110)

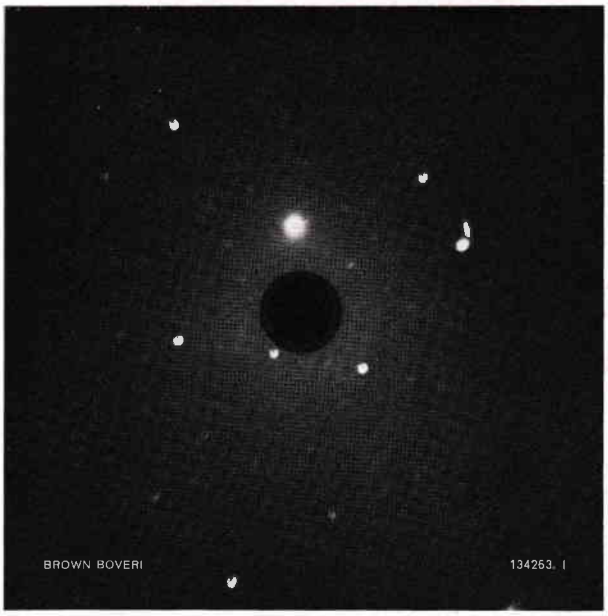


Fig. 22. – Diagramme de Laue d'un monocristal de Ta

Rayon incident perpendiculaire à la surface.

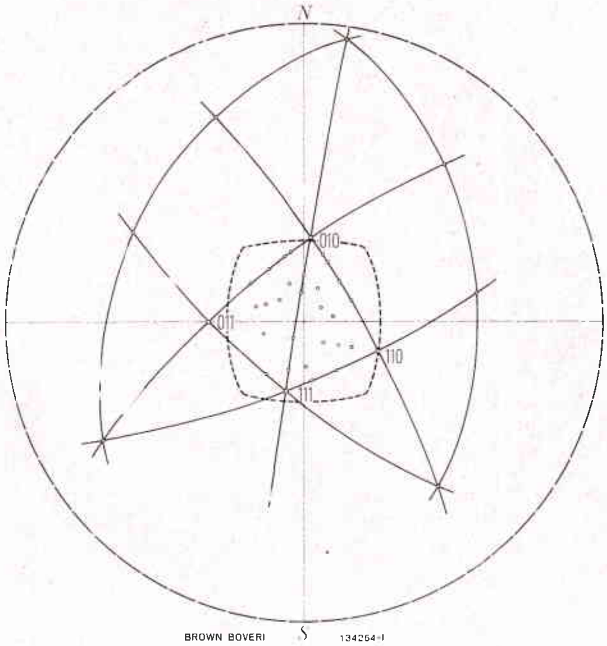


Fig. 23. – Projection stéréographique du diagramme de la figure 22

Le trait interrompu indique les limites du film.

On y reconnaît le fait remarquable que la tache correspondant au plan (010) se trouve en dehors de notre enregistrement photographique. L'obtention de la figure 24, montrant l'orientation parallèlement au plan (010), a nécessité les corrections suivantes de la tête goniométrique: petite glissière: $-9°$; grande glissière: $-29°$; axe de rotation: $+2°$.

Conclusions. La signification de la méthode par réflexion de Laue

Les monocristaux doivent être orientés si l'on désire utiliser au mieux leurs propriétés anisotropiques. La méthode par réflexion de Laue, relativement simple et rapide, est particulièrement bien adaptée à ce problème. Afin d'obtenir des résultats bien reproductibles, on disposera la surface de l'échantillon et le film perpendiculairement au faisceau incident. Une direction quelconque marquée sur le cristal correspond alors à une direction parallèle sur l'image, ce qui permet un montage simple et rapide.

Il est possible, au moyen d'un seul diagramme de Laue (même pauvre en taches) d'orienter un cristal cubique en mesurant l'angle entre les plans diffractant et en déterminant, sur un tableau, l'indice en question. Comme il n'est pas nécessaire de faire des calculs compliqués, on peut effectuer, relativement

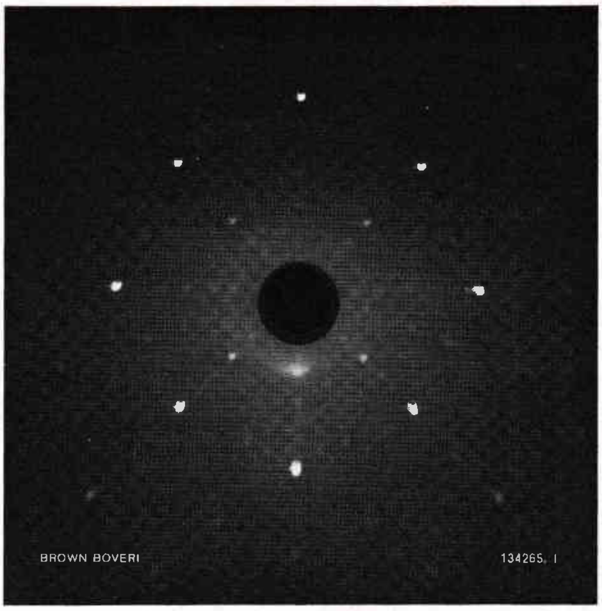


Fig. 24. – Diagramme de Laue du cristal de Ta orienté selon (010)

rapidement, des examens statistiques sur l'orientation de nombreux monocristaux, sans destruction du matériau.

(T.S.) ROBERT SCHEIDEGGER et GIULIO GALETTI

Bibliographie

[1] K. SCHUBERT: Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen. Edit. Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964.

[2] E. SCHIEBOLD: Die Laue-Methode. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1932.

[3] N.F.M. HENRI, H. LIPSON, W.A. WOOSTER: The Interpretation of X-Ray Diffraction Photographs. MacMillan and Co., Londres 1951.

[4] J. BARRAUD: Optique de la méthode de diffraction des rayons X de Laue. *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.*, vol. 74 (1951), p. 223 à 372.

[5] B.D. CULLITY: Elements of X-Ray Diffraction. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956.

[6] A.B. GRENINGER: A Back-Reflection Laue Method for determining Crystal Orientation. *Z. Krist.*, vol. 91 (1935), p. 424 à 432.

[7] A. GUINIER: Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunod, Paris 1956.

[8] R. GLOCKER: Materialprüfung mit Röntgenstrahlen. Edit. Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958.

[9] H. NEFF: Grundlagen und Anwendung der Röntgenfeinstrukturanalyse. R. Oldenburg, München 1962.

[10] W. KLEBER: Einführung in die Kristallographie. VEB-Verlag der Technik, Berlin 1961.

[11] H. TERTSCH: Die stereographische Projektion in der Kristallkunde. Verl. für angew. Wissenschaften, Wiesbaden 1954.

[12] K. SAGEL: Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse. Edit. Springer, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958.

[13] L.I. MIRKIN: Handbook of X-Ray Analysis of Polycrystalline Materials. Consultants Bureau, New York 1964.

Quelques applications de la spectroscopie infrarouge

535.853-1

Une première partie, théorique, traite de la spectroscopie infrarouge en général, et explique l'origine de ces spectres ainsi que les lois de l'absorption lumineuse. Une seconde partie, pratique, donne quelques exemples de spectroscopie infrarouge appliquée à la solution de problèmes techniques. Les exemples traités dans cet article proviennent de notre laboratoire de spectroscopie infrarouge et traitent des domaines suivants: huiles minérales (examen du vieillissement d'une huile isolante, détermination de la teneur en inhibiteurs et en composés aromatiques des huiles minérales), gaz (identification des produits de décomposition de l'hexafluorure de soufre après passage dans l'arc électrique), matières plastiques (analyse des charges, détermination du degré de polymérisation et du nombre époxyde de résines époxydes) et semiconducteurs (détermination de la constante d'absorption *K* et de l'indice de réfraction *n* du germanium.

Introduction

La spectroscopie infrarouge occupe, dans le domaine des longueurs d'onde compris entre 0,8 μ et 15 μ, une place importante. Il est possible, dans ce domaine, d'effectuer des analyses qualitatives et quantitatives de substances organiques, de mélanges et de hauts polymères tels que additifs pour huiles, huiles, solvants, graisses, cires, matières plastiques, vernis, etc. L'utilisation de méthodes de préparation variées, qui ne seront pas examinées ici, permet d'examiner des substances solides, liquides et gazeuses.

Origines des spectres

Si l'on imagine une molécule formée d'atomes différemment électronégatifs, on constate que les centres de gravité des charges positives et négatives ne coïncident pas. La molécule a un dipôle permanent, défini par le produit de la grandeur (e) et de la distance (r) de ces charges [$M = e \cdot r$]. Les atomes ne sont pas liés rigidement, mais se déplacent autour d'une position d'équilibre. Les charges électriques liées aux atomes se déplacent également: le dipôle vibre donc à la même fréquence.

Selon l'électrodynamique classique, une vibration normale d'une molécule ne peut avoir lieu, avec absorption du rayonnement électromagnétique, que si deux conditions sont satisfaites: d'une part, la vibration normale doit avoir la même fréquence que le rayonnement électromagnétique (fréquence de résonance); d'autre part il est nécessaire que le moment dipolaire soit modifié en grandeur ou en direction.

Spectres infrarouges

Le spectre infrarouge est la représentation de la quantité de lumière absorbée (l'absorption) en fonction de la longueur d'onde $\lambda(\mu)$ ou du nombre d'onde ν (cm^{-1}) [$\nu(\text{cm}^{-1}) = 10^4/\lambda\,(\mu)$]. On appelle bande d'absorption, l'absorption dans un domaine défini d'énergie, mesurée au maximum de celle-ci.

La grandeur de l'absorption dépend de l'épaisseur d (cm) de l'échantillon, de sa concentration c (moles/litre) dans un solvant non absorbant, et de son coefficient d'extinction ε (litre cm^{-1} · mol.$^{-1}$). Dans des conditions externes constantes, ε est une constante caractéristique de la substance, indépendante de la concentration et dépendante de la longueur d'onde. Les différents paramètres sont liés par la loi de Beer-Lambert:

$$E = \log {}^{I_0}/_{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d,$$

ou E (extinction) est le logarithme de l'opacité (${}^{I}/_{I_0}$ = transparence) de l'échantillon.

De manière générale, on peut observer trois groupes de spectres moléculaires selon la participation de l'énergie absorbée à l'énergie totale:

1. le spectre de rotation: il se situe dans le domaine des ondes millimétriques et atteint l'infrarouge lointain. Les longueurs d'onde sont supérieures à 50 μ.

2. le spectre de vibration-rotation dans le domaine de l'infrarouge proche, de 0,8 à 50 μ.

3. le spectre de bande électronique dans l'infrarouge proche, le visible et l'ultraviolet, de 50 mμ à 800 mμ.

Les problèmes analytiques qui nous préoccupent font appel aux spectres de vibration-rotation. Les spectres infrarouges ont été pris avec un spectromètre modèle 21 de Perkin Elmer, muni d'une optique en NaCl et permettant l'enregistrement du spectre infrarouge entre 2,5 et 15 μ, et d'un spectromètre infrarouge modèle 137 G de la même firme, muni d'un réseau et permettant de travailler dans les domains de 0,83 à 2,5 μ et 2,5 à 7,5 μ.

Dans ce domaine de longueurs d'onde, on distingue plusieurs vibrations des molécules et groupements:

1. les vibrations de valence

2. les vibrations de déformation, qui se divisent en vibrations de cisaillement, d'inversion, pendulaires, et hélicoïdales.

Interprétation de spectres infrarouges

L'interprétation des spectres infrarouges part du fait que les vibrations de valence de groupes légers de molécules absorbent des longueurs d'onde courtes; les vibrations de déformation d'un groupe de molécules absorbent à une longueur d'onde plus grande que les vibrations de valence. En général, il suffit de déterminer les particularités de l'échantillon, au moyen des «bandes-clés» qui renseignent sur la présence de groupes fonctionnels particulièrement caractéristiques. L'interprétation exacte nécessite la comparaison avec les spectres de substances connues. Ces derniers sont publiés dans la collection internationale des spectres IMS et dans d'autres ouvrages bibliographiques.

Application au domaine des huiles minérales

Les examens des huiles minérales par spectroscopie infrarouge jouent un rôle important car il est possible d'obtenir des résultats précis même dans le cas d'huiles à point d'ébullition élevé. Un avantage supplémentaire de cette méthode d'analyse est l'utilisation de petites quantités de substance.

La figure 1 montre le spectre infrarouge d'une huile isolante non vieillie. Les fortes bandes d'absorption entre 2950 cm^{-1} et 2800 cm^{-1}, ainsi que les bandes entre 1480 cm^{-1} et 1440 cm^{-1} et celle à 1380 cm^{-1} correspondent aux vibrations de valence et aux vibrations de déformation des groupes CH_2 et CH_3. La bande à 725 cm^{-1} a son origine dans les déformations pendulaires de CH_2 et caractérise les hydrocarbures aliphatiques non ramifiés contenant plus de quatre groupements CH_2 consécutifs. La

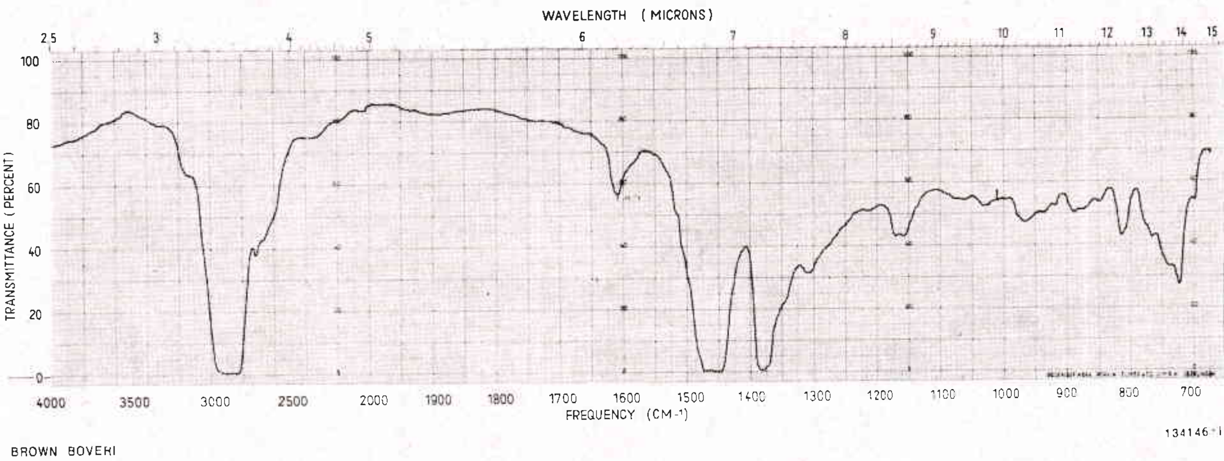


Fig. 1. – Spectre infrarouge d'une huile isolante non vieillie

bande à 1610 cm^{-1} [$\nu(C=C)$] caractérise les hydrocarbures aromatiques.

Les composés cycloaliphatiques absorbent entre 1000 et 850 cm^{-1}, les isoparaffines montrent des bandes à 765 cm^{-1}. Les bandes à 813 cm^{-1}, 740 cm^{-1} et 700 à 695 cm^{-1} sont causées par les différents substituants du noyau aromatique.

Détermination quantitative des hydrocarbures aromatiques et paraffiniques dans les huiles minérales

On sait qu'il est possible, d'après la grandeur ou la surface des bandes à 1610 cm^{-1} et à 720 cm^{-1}, de déterminer la concentration des hydrocarbures aromatiques et paraffiniques dans l'huile. La méthode de G. Brandes [1, 2][1] nous a donné des résultats exacts et reproductibles pour cette détermination.

G. Brandes a établi les relations entre l'absorption dans l'infrarouge de fractions d'huiles minérales et leur structure de groupe analysée selon la méthode[2] *n–d–M*. Après correction pour la lumière de fond, les extinctions maxima de la «bande aromatique» à 1610 cm^{-1} et de la «bande paraffinique» à 720 cm^{-1} ont été portées sur un diagramme en fonction des concentrations C_A et C_P des hydrocarbures aromatiques et paraffiniques déterminées à l'aide de la méthode *n–d–M*. Les équations des droites trouvées sont les suivantes

$$C_A = 1{,}2 + 9{,}8 \cdot \varepsilon_{\text{max.}}^{1610\ \text{cm}^{-1}}$$

C_A = carbone «aromatique» en atomes %

$$C_P = 29{,}9 + 6{,}6 \cdot \varepsilon_{\text{max.}}^{720\ \text{cm}^{-1}}$$

C_P = carbone «paraffinique» en atomes %

On peut calculer ε si l'on connaît l'intensité ($\log I_0/I$) des bandes à 1610 cm^{-1} et 720 cm^{-1} et l'épaisseur de l'échantillon. Cette méthode est surtout utilisable pour des fractions d'huiles minérales de poids moléculaires compris entre 290 et 500 et dans le domaine de concentration $C_A = 0$ à 60 % et $C_P = 40$ à 70 % lorsque $C_A < 25$ %. Les concentrations en hydrocarbures aromatiques ainsi déterminées ne sont valables que dans le cas d'une huile minérale pure ou peu vieillie. Des quantités importantes de substances étrangères à l'huile, comme les composés carbonyles présents dans une huile vieillie, faussent les résultats parce que ceux-ci modifient l'extinction de la bande à 1610 cm^{-1} (par exemple, superposition des bandes des sels organiques).

Les huiles soumises à un vieillissement en service ou au laboratoire (vieillissement artificiel selon CEI ou ASE) sont oxydées avec production d'alcools, d'aldéhydes, de cétones, d'acides, d'esters, de lactones, etc.

La bande large, entre 1800 cm^{-1} et 1650 cm^{-1}, qui apparaît dans le spectre d'une huile vieillie (fig. 2) indique la présence de produits de vieillissement. (Les lactones absorbent vers 1775 cm^{-1}, les esters entre 1745 cm^{-1} et 1725 cm^{-1}, les aldéhydes

[1] Nombres entre paranthèses, voir la bibliographie, p. 71.

[2] K. VAN NES et H.A. VAN WESTEN: Aspects of the constitution of mineral oils. Amsterdam/New York 1951. (*n–d–M*: indice de réfraction–densité–poids moléculaire.)

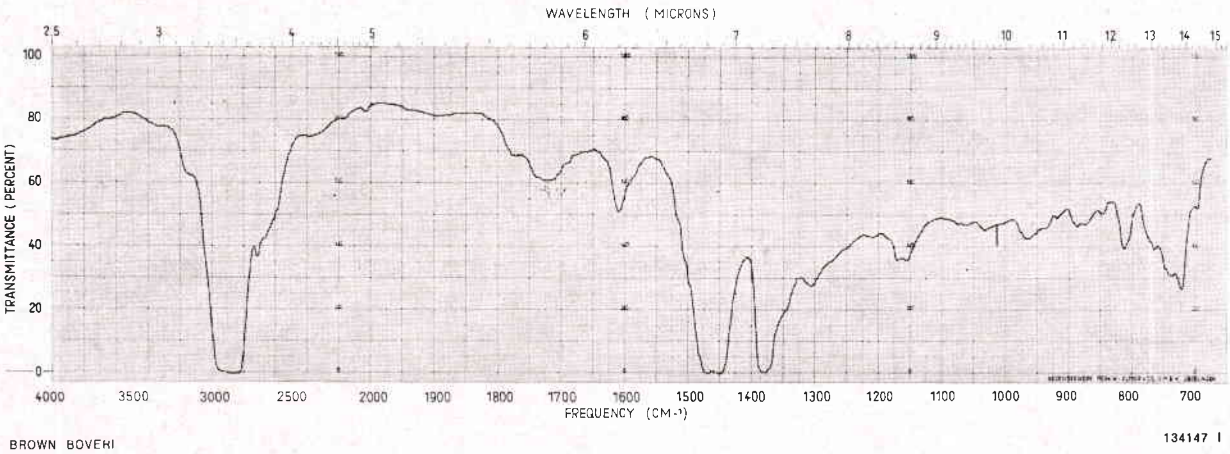


Fig. 2. – Spectre infrarouge d'une huile isolante vieillie

entre 1740 cm^{-1} et 1720 cm^{-1}, les cétones et les acides gras entre 1725 cm^{-1} et 1700 cm^{-1}.) Les composés carbonyles, qui représentent le gros des produits de vieillissement, se reconnaissent à une large bande d'absorption, caractéristique du vieillissement d'une huile minérale.

Analyse quantitative de l'inhibiteur d'oxydation 2,6-di-ter.-butyle-paracrésol dans une huile minérale

Actuellement, on ajoute souvent aux huiles isolantes (et de manière générale aux huiles minérales) des inhibiteurs, tels que des antioxydants, afin d'éviter la détérioration de ces huiles par suite du vieillissement.

Il est possible de déterminer quantitativement le 2,6-di-ter.-butyle-paracrésol jusqu'à des teneurs de 0,02 % (en poids) avec une précision de 5 % environ. On établit pour cela une courbe d'étalonnage, en reportant l'intensité de l'absorption ($\log I_0/I$) de la bande de OH vers 3650 cm^{-1} en fonction de la concentration connue en inhibiteur d'huiles plus ou moins fortement inhibées. Il est possible alors à l'aide de cette courbe de déterminer la concentration en inhibiteur d'une huile inconnue, en utilisant la même épaisseur d'échantillon et en travaillant à la même température. Si l'on désire une détermination très précise, on peut supprimer le fond, et éventuellement les bandes voisines, à l'aide d'une méthode par compensation. Une description détaillée de cette méthode, qui repose sur les mêmes données de base, est faite dans un article de la littérature [3].

Spectres infrarouges des huiles minérales, en particulier des huiles de graissage

Les spectres infrarouges des huiles de graissage ne diffèrent que peu de ceux des autres huiles minérales. Les huiles de graissage contiennent en général des additifs tels que des antioxydants, des détergents, des améliorants d'indice de viscosité, etc. Les inhibiteurs utilisés sont entre autres le 2,6-di-ter.-butyle-paracrésol, le 4,6-diméthyle-2-di-ter.-butyle-phénol, des esters polyméthacryliques, des dialkyldithiophosphates, etc. La détermination qualitative et quantitative de ces additifs est très importante et peut être faite assez aisément à l'aide de la spectroscopie infrarouge.

Spectres infrarouges des graisses lubrifiantes

Ces graisses sont généralement composées d'un mélange d'huiles minérales et de savons, mais certains produits contiennent au lieu d'huile un autre liquide (par exemple un ester, une huile de silicone, etc.) et au lieu de savon de l'oxyde de silicium ou un silicate. La spectroscopie infrarouge peut rendre ici d'utiles services en permettant d'identifier rapidement les constituants de ces graisses lubrifiantes.

La figure 3 montre le spectre d'une graisse à base d'huile minérale et de savon. A côté des bandes d'absorption connues de l'huile (voir fig. 1), on remarque des bandes additionnelles qui indiquent la présence de stéarate de lithium. Les bandes à 1583

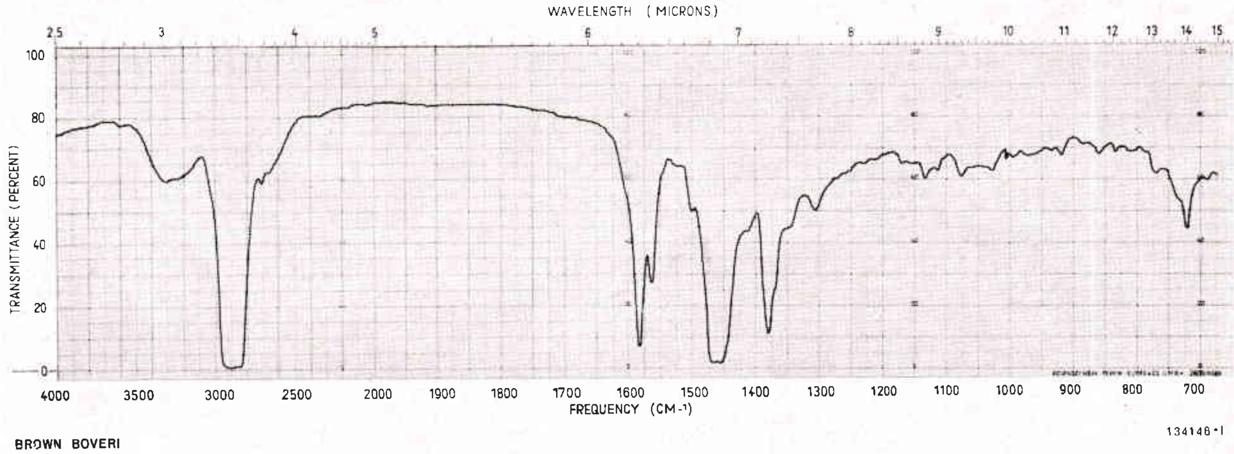


Fig. 3. – Spectre infrarouge d'une graisse lubrifiante à base d'huile minérale et de stéarate de lithium

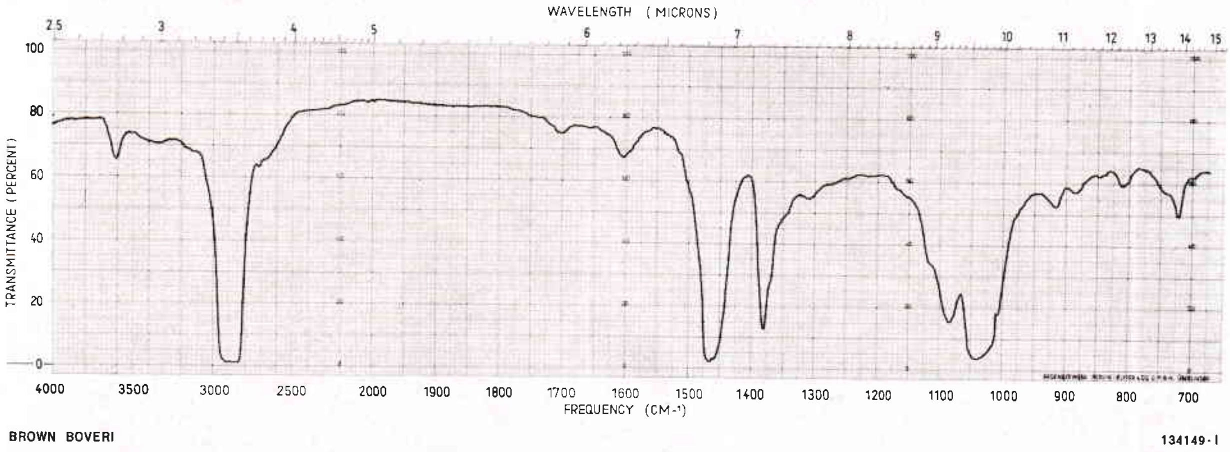


Fig. 4. – Spectre infrarouge d'une graisse lubrifiante à base d'huile minérale et de bentonite

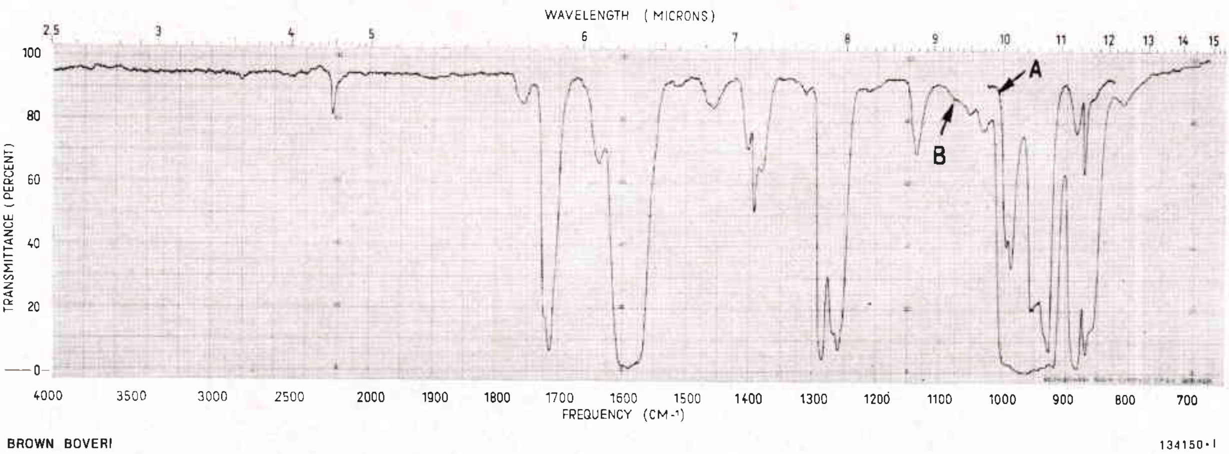


Fig. 5. – Spectre infrarouge de l'hexafluorure de soufre (SF_6). (La bande vers 1285 cm^{-1} indique la présence de CF_4)

Spectre A: ~100 mm Hg Spectre B: 760 mm Hg

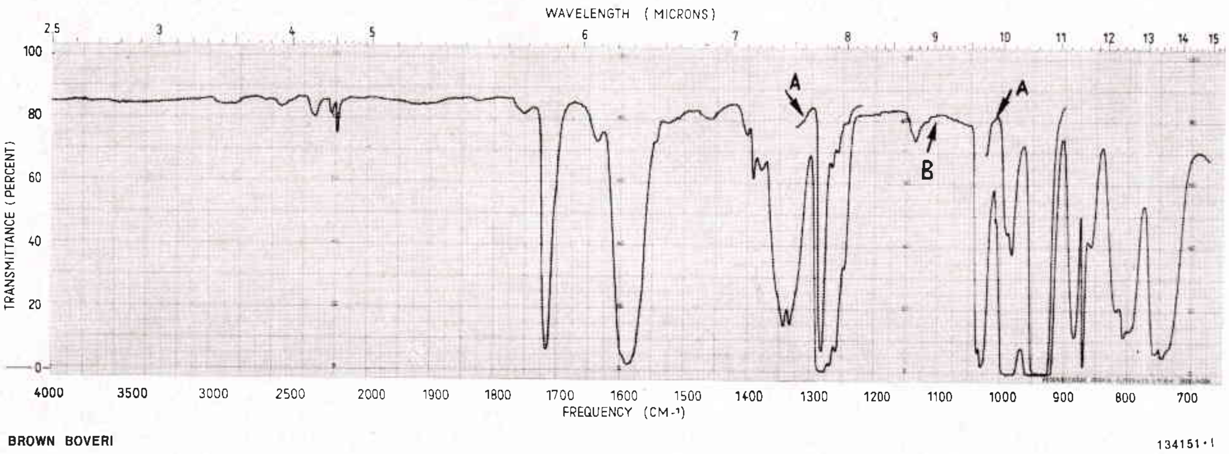


Fig. 6. – Spectre infrarouge d'un échantillon de SF_6 décomposé

Spectre A: ~100 mm Hg Spectre B: 700 mm Hg

cm^{-1} et à 1560 cm^{-1} sont caractéristiques des vibrations asymétriques de valence du groupe $\left(-C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix}\right)^{-}$, la petite bande à 1407 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de valence symétrique de ce même groupe.

La figure 4 donne le spectre d'une graisse à base d'huile minérale et de bentonite. La bentonite (formule générale: $4\,SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$) est reconnaissable à la bande à 3600 cm^{-1} [ν (OH)] et à la forte absorption entre 1085 cm^{-1} et 1040 cm^{-1} [ν (Si–O)].

Application aux gaz

L'hexafluorure de soufre SF_6 est utilisé fréquemment comme gaz de soufflage pour disjoncteurs. Il est intéressant de connaître la résistance de ce gaz à la décomposition dans l'arc électrique. Après un ou plusieurs passage dans l'arc, on constate une modification du gaz primitivement inerte: il s'est formé des produits de décomposition aggressifs. La spectroscopie infrarouge permet d'analyser qualitativement, et partiellement aussi quantitativement, ces produits de décomposition. Les résultats sont très satisfaisants et peuvent être obtenus rapidement.

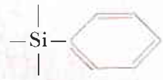
La figure 5 montre le spectre de SF_6 à la livraison, la figure 6 le spectre d'un échantillon de SF_6 partiellement décomposé. Outre les bandes caractéristiques du SF_6, on remarque des bandes supplémentaires attribuables aux composés suivants: CO_2 (2230 cm^{-1}), SOF_2 (1345 cm^{-1} à 1330 cm^{-1}, 820 cm^{-1} à 790 cm^{-1}, 760 cm^{-1} à 725 cm^{-1}), SiF_4 (1040 cm^{-1} à 1030 cm^{-1}).

Applications aux matières plastiques

L'utilisation de la spectroscopie infrarouge ne se limite pas seulement aux applications aux matières plastiques pures, mais aussi aux liants et charges présents dans les rubans et feuilles isolantes, les vernis, les fils isolés aux vernis, ainsi que tous les produits utilisés dans la chimie des hauts polymères [4].

Nous nous sommes limités ici à donner deux exemples parmi les nombreuses résines utilisées comme vernis isolants ou comme liants pour isolants inorganiques. Ils sont donnés dans les deux tableaux ci-dessous:

Nombre d'onde cm^{-1}	Attribution des bandes de la figure 7
3500	ν (OH)
3000–2900	ν (CH_2)
1724	ν (C=O)
1600+1585	ν (C=C) noyau benzénique
1455	δ (CH_2)
1290	ν_{as} (C–O)
1125	ν_s (C–O)
1070, 740, 704	résonance γ du noyau benzénique double substitution en ortho

Nombre d'onde cm^{-1}	Attribution des bandes de la figure 8
3040+2950	ν (CH)+ν (CH_3) arom.
1600	ν (C=C) noyau benzénique
1435	
1265	vibration pendulaire Si–CH_3
1150–1000	ν (Si–O)
842	ν (Si–C) des groupes en fin de chaîne
800	ν (Si–C) des groupes dans la chaîne
740, 695	vibration γ des composés aromatiques monosubstitués

Résines époxydes

Par suite de la grande réactivité du groupement époxyde $\left(\overset{O}{CH_2-CH}-\right)$ avec certaines substances (durcisseurs), les résines époxydes se prêtent bien à la fabrication de produits d'addition. On utilise souvent comme durcisseur, outre les acides et les composés du bore, les anhydrides dicarboxyliques et les amines. On peut, au moyen du spectre infrarouge, reconnaître si l'on a utilisé comme durcisseur par exemple un anhydride ou une amine (apparition marquée d'une bande caractéristique des esters [ν (C–O)] entre 1150 cm^{-1} et 1100 cm^{-1} et d'une absorption des OH vers 3400 cm^{-1} causée par la réaction). Lorsque le durcissement n'est pas complet, l'échantillon montre, dans son spectre infrarouge, une bande encore visible vers 915 cm^{-1} (groupe époxyde) et des bandes dues au reste de durcisseur. Il est évidemment possible de suivre de la même manière, par spectroscopie infrarouge, le déroule-

ment de la réaction de durcissement en observant les modifications des bandes d'absorption caractéristiques.

Observation des réactions de durcissement des résines époxydes

Pour des raisons liées à la préparation de l'échantillon et pour bénéficier d'un meilleur pouvoir séparateur, nous avons utilisé pour ces observations un spectromètre infrarouge modèle 137 G de Perkin Elmer. Celui-ci est muni, au lieu du prisme de NaCl, d'un réseau et travaille dans les domaines de 2,5 à 7,5 μ et 0,83 à 2,5 μ (infrarouge proche).

Entre 0,83 et 2,5 μ, on observe surtout les harmoniques simples et complexes des groupes $-CH_2$, $-CH_3$, $-NH_2$ et $-OH$, dont l'intensité, à épaisseur d'échantillon égale, est beaucoup plus faible que celle des vibrations fondamentales. Ceci permet de travailler avec des épaisseurs d'échantillons environ 100 fois plus grandes et augmente la précision des résultats.

Domaine de 0,83 à 2,5 μ: épaisseur de 1 mm
Domaine de 2,5 à 7,5 μ: épaisseur de 0,01 mm

Une bande d'absorption à 2,21 μ (environ 4535 cm^{-1}) dans l'infrarouge proche est caractéristique des groupes époxydes en fin de chaîne. Elle

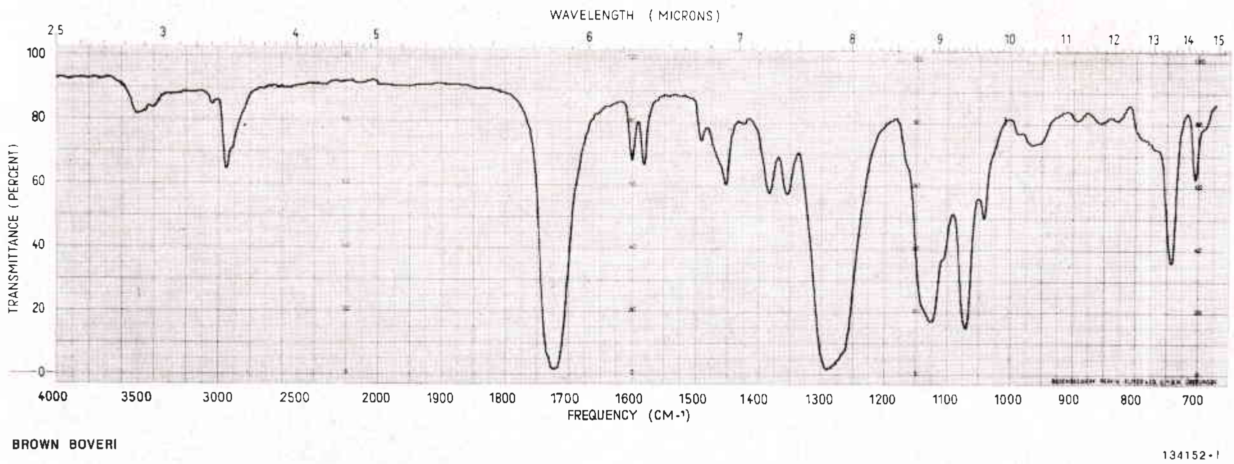


Fig. 7. – Spectre infrarouge d'un polyester de l'acide o-phtalique exempt d'huile

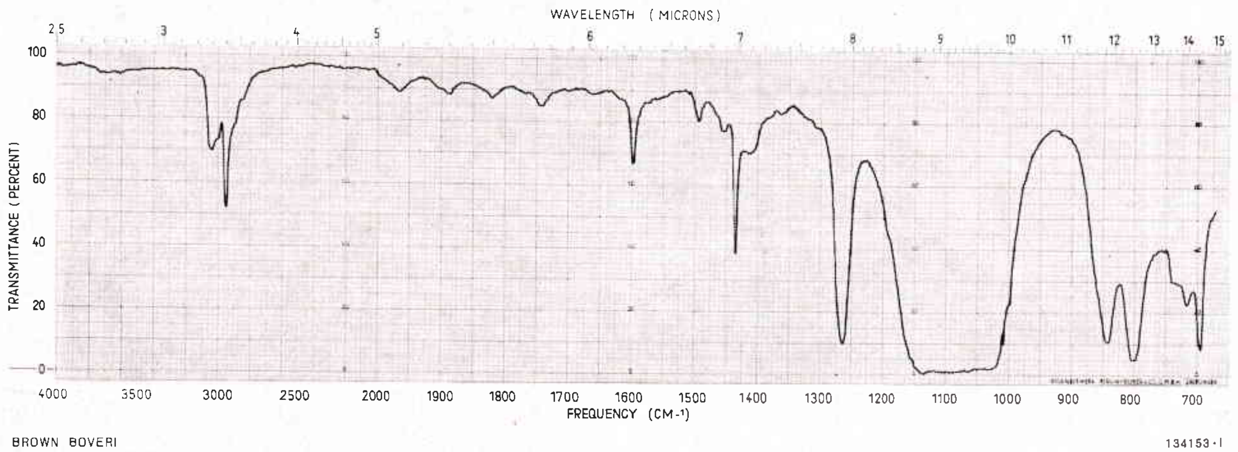


Fig. 8. – Spectre infrarouge d'une résine phénylméthyl-silicone

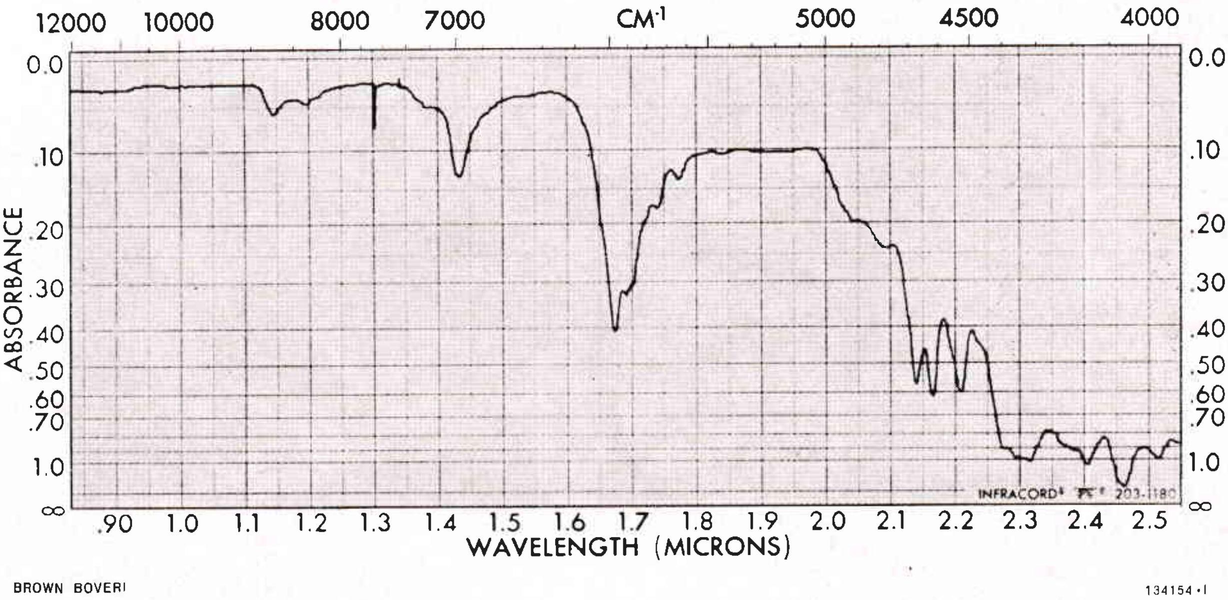


Fig. 9. – Spectre infrarouge proche d'un mélange de 100 parties (en poids) d'araldite B et 30 parties d'anhydride phtalique, au début de la polymérisation

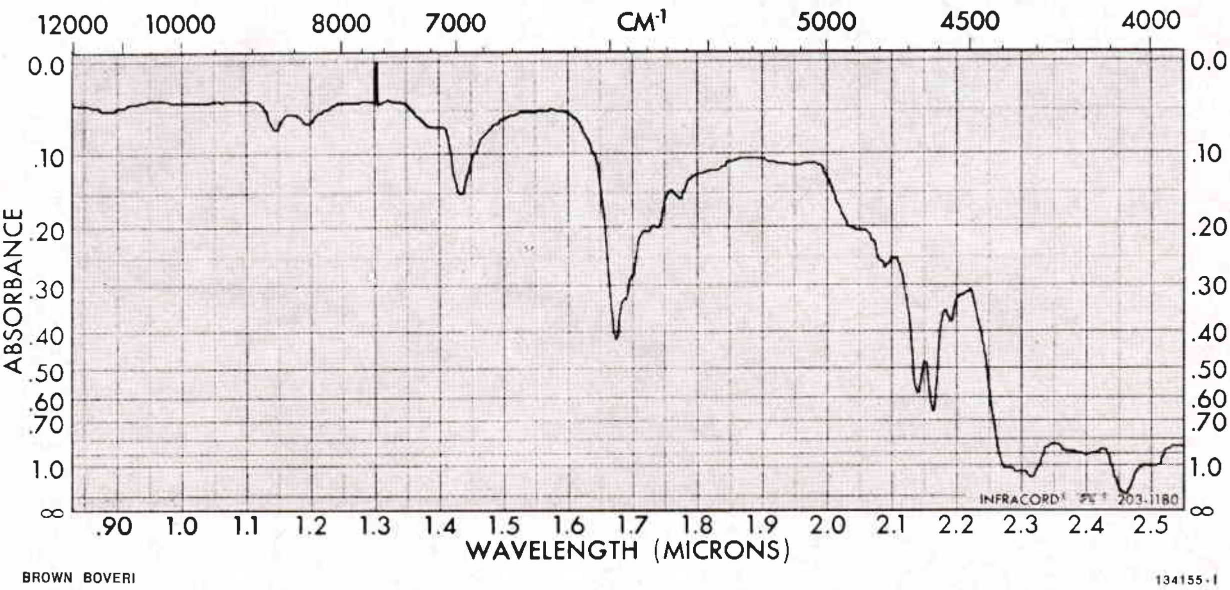


Fig. 10. – Spectre infrarouge proche d'un mélange de 100 parties (en poids) d'araldite B et de 30 parties d'anhydride phtalique, après durcissement à 120 °C

correspond très probablement à la combinaison de la vibration de valence du groupe CH ($\nu_{CH} = 3050\ cm^{-1}$) et de la vibration de déformation du même groupe ($\delta_{CH} = 1460\ cm^{-1}$). Cette bande d'absorption convient bien pour l'observation des résines époxydes du type éther diglycidylique du bisphénol A, c'est-à-dire pour toutes les résines ayant un groupe époxyde en fin de chaîne.

Les figures 9 et 10 montrent les spectres dans l'infrarouge proche d'un mélange de 100 parties d'araldite B avec 30 parties d'anhydride phtalique, avant et après durcissement à 120 °C. On reconnaît

aisément que la bande à 2,21 μ, caractéristique du groupe époxyde, a disparu.

La figure 11 montre la diminution des groupes époxydes, mesurée dans la bande à 2,21 μ, pendant le durcissement de la résine ci-dessus. On voit sur ce diagramme que cette résine a complètement durci dans les conditions de l'essai après une durée de 20 heures.

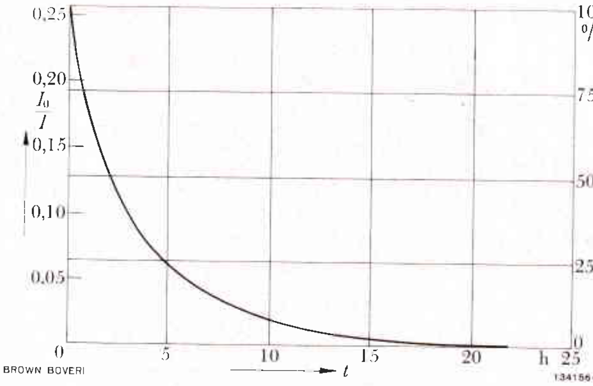


Fig. 11. – Diminution du nombre de groupes époxydes en fonction de la durée de durcissement, mesurée dans la bande d'absorption à 2,21 μ

Mélange: 100 parties (en poids) d'araldite *B* et 30 parties d'anhydride phtalique. Température de durcissement 120 °C.

Détermination du nombre époxyde d'une résine époxyde du type éther diglycidylique du bisphénol A

La caractérisation des différentes résines époxydes demande la connaissance de leur nombre époxyde[3]. On peut également résoudre ce problème de façon exacte et rapide par la spectroscopie infrarouge.

La mesure du nombre époxyde se fait comme pour les mesures de durcissement: on mesure l'absorption de la bande à 2,21 μ, et on compare cette absorption à celle de résines dont on connaît le nombre époxyde.

Des mesures de ce genre sont soumises à des erreurs dues au fait que l'on n'utilise pas, comme pour les essais de durcissement, un seul échantillon à diverses températures pendant des temps connus, mais qu'il faut préparer chaque fois un échantillon différent; de faibles variations d'épaisseur, impossibles à éviter, peuvent donc fausser les mesures. Pour éviter ces petites erreurs, nous avons mesuré non seulement l'intensité de la bande «analytique» mais également celle d'une bande «de comparaison», et calculé le rapport des absorptions. La bande «de comparaison» choisie est celle à 1,67 μ (environ 6000 cm^{-1}). (Premier harmonique de la vibration de valence CH du noyau benzénique.)

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{(\log I_0/I) \text{ à } 2{,}21\,\mu}{(\log I_0/I) \text{ à } 1{,}67\,\mu}$$

La courbe d'étalonnage de la figure 12 est une droite et donne la relation entre l'intensité de la bande d'absorption et le nombre époxyde. Elle a été tracée à l'aide de résines époxydes de composition connue, et les valeurs E_1/E_2 ont été tracées en fonction du nombre époxyde connu.

On sait que le poids moléculaire d'une résine époxyde augmente lorsque le poids époxyde équivalent croît. En conséquence, on peut aussi utiliser l'absorption de la bande à 2,21 μ pour déterminer le poids moléculaire.

La bande hydroxyle [ν (OH)] à 2,87 μ (environ 3485 cm^{-1}) peut également être utilisée pour la détermination du nombre hydroxyle d'une résine époxyde.

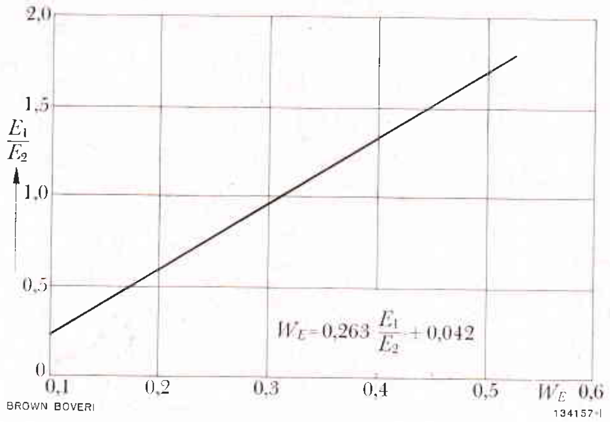


Fig. 12. – Courbe d'étalonnage pour la détermination du nombre époxyde de résines du type éther diglycidylique du bisphénol A

W_E = nombre époxyde.

[3] Nombre époxyde (calculé sur la base du poids moléculaire équivalent) = nombre de moles d'époxyde par 100 g de résine

Poids époxyde équivalent = nombre de grammes de résine qui contiennent 16 g d'oxygène sous forme époxyde

nombre hydroxyle = nombre de moles OH par 100 g de résine.

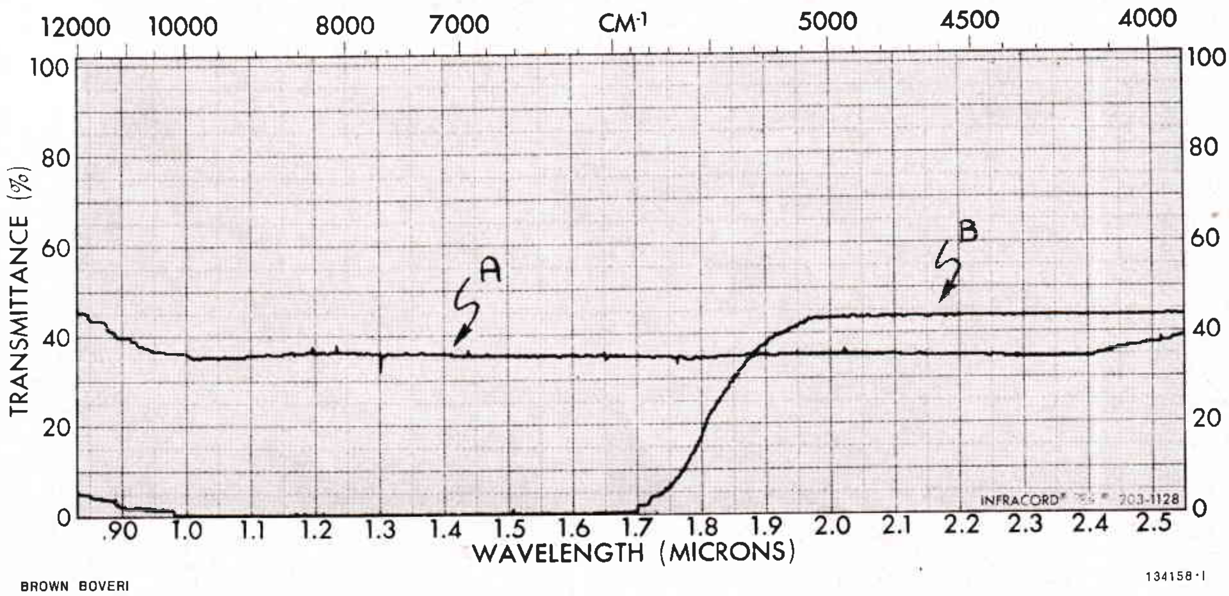


Fig. 13. – Spectre infrarouge proche d'un monocristal de germanium du type n

A: spectre de réflexion B: spectre de transmission

Mesures de spectres infrarouges d'échantillons de semi-conducteurs

La spectroscopie infrarouge est non seulement appliquée en chimie organique, mais également en physique des solides. Il est par exemple possible de déterminer les constantes optiques et entre autres la largeur de la zone interdite des semi-conducteurs au moyen de mesures dans l'infrarouge.

Une énergie, située dans le domaine de l'infrarouge entre 0,83 et 15 μ (1,55 eV et 0,083 eV), suffit à certains semi-conducteurs pour permettre le passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, à travers la zone interdite (ΔE).

Si l'énergie incidente est plus petite que la zone interdite ($h\tilde{\nu} < \Delta E$), le spectre montre un domaine de transparence; ceci signifie que l'énergie lumineuse n'est pas suffisante pour faire passer les électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Si l'énergie est plus grande ou égale à la largeur de la zone interdite ($h\tilde{\nu} \geqslant \Delta E$), l'absorption est totale.

h = constante de Planck
$\tilde{\nu} = c/\lambda$ = fréquence de la lumière (c = vitesse de la lumière, λ = longueur d'onde).

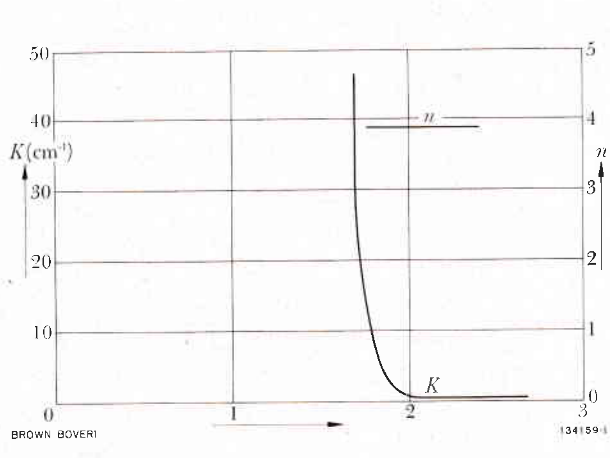


Fig. 14. – Constante d'absorption K et indice de réfraction n d'un monocristal de germanium du type n, en fonction de la longueur d'onde λ

A titre d'exemple, la figure 13 montre le spectre de réflexion (A) et de transmission (B) d'un monocristal de germanium (type n) dans l'infrarouge proche. Le spectre B montre que, pour des longueurs d'onde > 1,7 μ, le cristal est transparent, pour λ < 1,7 μ, l'absorption est totale. L'absorption résiduelle de 56 % environ pour des longueurs d'onde supérieures à 2 μ doit être attribuée, outre à l'absorption aux défauts et au réseau, à des charges libres dans le cristal («trous» dans la bande de valence, électrons dans la bande de conduction).

Il est nécessaire d'effectuer deux mesures optiques pour la détermination de la constante d'absorption K et de l'indice de réfraction n: l'une dans le spectre de

transmission, à épaisseur d'échantillon connue, l'autre dans le spectre de réflexion. De ces deux mesures, on déduit les valeurs nécessaires au calcul des formules suivantes:

Pouvoir réflecteur $R = \frac{I_r}{I_0}$,

pour autant qu'aucune réflexion ne soit possible sur la face arrière de l'échantillon.

I_r = intensité du rayon réfléchi

I_0 = intensité du rayon incident.

Absorption $I_d = I_0\, e^{-Kd}$

I_d = intensité du rayon émergent, après passage au travers d'un échantillon d'épaisseur d.

K = constante d'absorption.

A l'aide de ces équations, on peut calculer les proportions de lumière transmise et réfléchie.

En remplaçant les différentes grandeurs par leurs valeurs correspondantes, on peut calculer la constante d'absorption K par la formule suivante:

$$K = \frac{1}{d\,[\mathrm{cm}]} \cdot \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2\,(I_d/I_0)} + \sqrt{\left(\frac{(1-R)^2}{2\,(I_d/I_0)}\right)^2 + R^2} \right]$$

L'indice de réfraction n se calcule à partir des valeurs du spectre de réflexion à l'aide de la formule suivante:

$$n = \frac{1+\sqrt{R}}{1-\sqrt{R}}$$

La courbe donne les valeurs calculées de K et de n en fonction de la longueur d'onde (fig. 14). On remarque que l'indice de réfraction ne varie pas dans le domaine de longueurs d'onde étudié, puisque le pouvoir réflecteur est pratiquement constant. L'extrapolation de la branche rectiligne de la courbe des K donne une longueur d'onde limite λ_k (longueur d'onde au seuil d'absorption). Cette longueur d'onde est, pour le germanium, de 1,7 μ, ce qui donne une largeur de zone interdite de 0,73 eV.

Cette dernière valeur est calculée à l'aide de la formule

$$\Delta E\,(\mathrm{eV}) = \frac{1{,}24}{\lambda_k\,(\mu)}$$

(T.S.)

GIANCARLO SERBOLI et
LIESELOTTE GOLGOWSKI

Bibliographie

[1] G. BRANDES: *Brennstoffchemie*, vol. 37 (1965), p. 263 à 267.

[2] G. BRANDES: *Erdöl und Kohle*, vol. 11 (1958), p. 700 à 702.

[3] G. SERBOLI, L. GOLGOWSKI: *Elektrotech. Z.*, édit. A, vol. 83 (1962), n° 16, p. 530 à 532.

[4] G. SERBOLI: L'examen des vernis isolants par la spectrographie dans l'infrarouge. *Rev. Brown Boveri*, t. 49 (1962). n° 11/12, p. 576 à 590.

[5] G. SERBOLI: Infrarotspektren von Härtern und Katalysatoren für Epoxydharze. Laboratoire de chim. de la Société Anonyme Brown, Boveri & Cie, Baden (Suisse), avril 1964.

B. MÉTHODES MODERNES DE RECHERCHE AU SERVICE DU DÉVELOPPEMENT ET DE LA TECHNIQUE MODERNES

Application au champ magnétique du bêtatron de méthodes analogiques et numériques pour le calcul du potentiel

621.384.634.3

La détermination de nouvelles formes pour les pôles d'un accélérateur de particules exige non seulement la connaissance du potentiel magnétique, mais aussi celle de ses dérivées spatiales premières et secondes, représentant respectivement le champ et l'indice du champ. Les champs potentiels à deux dimensions limités par des contours simples peuvent être calculés au moyen d'une représentation conforme. Si le dessin du bord est plus compliqué, on peut mesurer le champ électrique orthogonal semblable dans une plaque d'acier au moyen de sondes différentielles (doubles ou triples) avec une grande précision. Le problème complet, c'est-à-dire la résolution de l'équation différentielle en tenant compte de la symétrie axiale, peut être résolu numériquement par une méthode de relaxation, en utilisant une calculatrice comme la IBM 7070.

Introduction

Le bêtatron est un appareil dans lequel les électrons sont accélérés dans un champ magnétique solénoïdal variable sur une orbite circulaire contenue dans un tube à vide en forme d'anneau [1][1]. La figure 1 indique comment le tube est disposé dans l'entrefer du circuit magnétique à symétrie axiale d'un bêtatron Brown Boveri de 35 MeV. La section de l'entrefer, autrement dit la forme du pôle, est déterminante pour les propriétés du champ magnétique. Elle doit en particulier être établie de manière à réaliser, dans le plan médian, les propriétés caractéristiques du champ magnétique et de son indice: l'intensité du champ magnétique, qui est perpendiculaire au plan médian, doit être une fonction décroissante $H(r)$ entre la zone centrale et l'orbite (voir p.ex. la figure 13, p. 79), de manière que l'intensité du champ de guidage soit égale à la moitié de la valeur moyenne de l'intensité du champ à l'intérieur de l'orbite (condition 1 : 2), d'autre part, la courbe représentative de l'indice du champ $n = \frac{r}{H}\frac{\partial H}{\partial r}$ (voir p. ex. la figure 14, p. 79) doit, dans la région de l'orbite, être en forme de cuvette à fond plat et prendre des valeurs comprises entre 0 et 1 (condition de stabilité de Steenbeck).

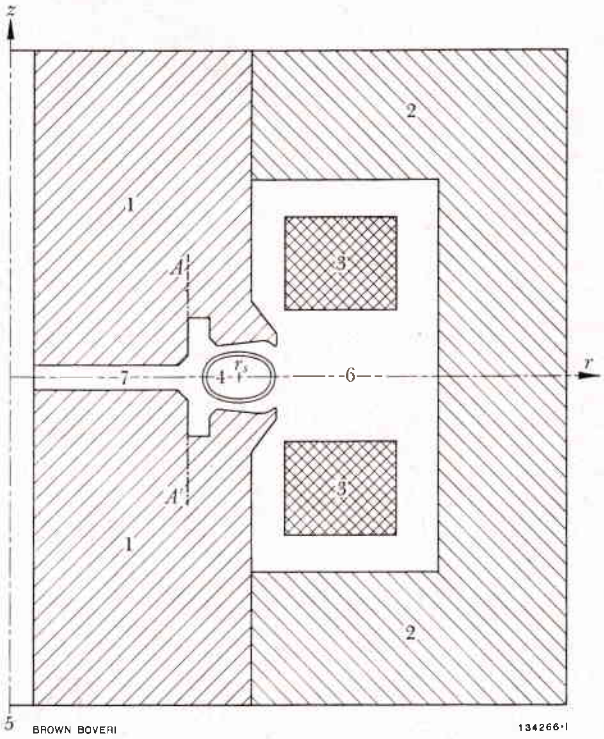


Fig. 1. – Coupe axiale donnant le schéma de la moitié du bêtatron Brown Boveri de 35 MeV

1 = noyau	5 = axe des z
2 = culasse	6 = plan médian
3 = enroulement d'excitation	7 = zone centrale
4 = tube à vide	r_s = rayon de l'orbite

[1] Nombres entre crochets, voir la bibliographie, p. 80.

En tenant compte des progrès de nos connaissances sur les propriétés des noyaux en tôle magnétique et sur la stabilité des oscillations des trajectoires des électrons, nous avons établi une nouvelle forme pour le pôle (fig. 2), qui permet de mieux tirer parti du bêtatron sans en changer les dimensions. La principale modification a consisté en l'adjonction, dans la zone centrale de l'entrefer, de plaques de séparation. Il en résulte un accroissement de la zone centrale de l'entrefer siège d'un champ élevé. Le champ magnétique maximum étant limité par la saturation, on obtient ainsi un flux accélérateur plus grand, une intensité du champ de guidage supérieure, et par suite une énergie maximum des électrons plus élevée. Les effets locaux de saturation qui se manifestent aux excitations élevées ont été réduits en arrondissant la protubérance et les angles du pôle de guidage, et en supprimant l'encoche de l'enroulement provoquant l'extension de l'orbite. Par une modification de la forme de la partie conique du pôle, on est arrivé à augmenter la valeur de l'indice sur l'orbite et à étendre le domaine de stabilité ($n < 1$) des trajectoires d'électrons.

Il a été nécessaire, pour arriver à ces résultats, de déterminer d'avance les fonctions $H(r)$ et $n(r)$, autrement dit de résoudre le problème du potentiel du champ magnétique. La solution analytique s'est avérée impraticable; comme toujours lorsque le bord du domaine est trop compliqué, il est pratiquement impossible de satisfaire aux conditions aux limites. Les praticiens disposent cependant de diverses méthodes que l'on peut, si l'on s'y prend adroitement, adapter aux caractéristiques principales du champ donné de manière à approcher la solution exacte de très près. L'étude de trois de ces méthodes forme le sujet du présent travail. Ces méthodes sont naturellement applicables à des branches de la technique totalement différente, pour autant que l'on y rencontre des problèmes de théorie du potentiel qui soient de même nature.

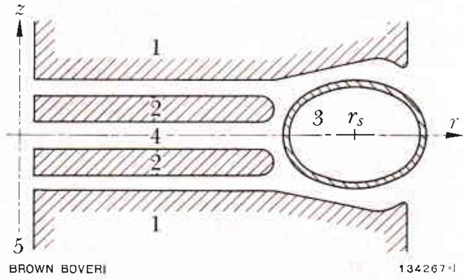


Fig. 2. – Nouveau modèle de pôle pour le bêtatron

1 = section du pôle
2 = plaque intermédiaire
3 = tube à vide
4 = plan médian
5 = axe de symétrie
r_s = rayon de l'orbite

donnant le champ magnétique, $\vec{j}$ étant la densité de courant.

Comme de plus div $\vec{B}$ doit être nul ($\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$ = induction magnétique dans l'air), on définit le potentiel vecteur magnétique $\vec{A}$ par

$$\vec{B} = \text{rot}\,\vec{A}, \text{ avec div}\,\vec{A} = 0.$$

Comme le courant d'excitation est purement azimutal, $\vec{A}$ n'a également que sa composante azimutale non nulle, tandis qu'au contraire B_θ s'annule, et que

$$B_r = -\frac{\partial A_\theta}{\partial z} \qquad B_z = \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r A_\theta) \qquad (2)$$

Si l'on introduit ces grandeurs dans (1), on obtient pour A_θ une équation aux dérivées partielles linéaire non homogène. Elle est plus facile à traiter si l'on introduit:

$$\Phi = 2\pi \int B_z r\, dr = 2\pi r A_\theta \qquad (3)$$

Champs magnétiques à symétrie axiale

On décrit les champs magnétiques à symétrie axiale dans un système de coordonnées r-z-θ (fig. 3). De tels champs existent dans l'entrefer d'un aimant de même symétrie excité par un courant azimutal d'intensité I_θ circulant dans une bobine annulaire. Les équations de Maxwell décrivant un champ stationnaire prennent la forme

$$\text{rot}\,\vec{H} = \vec{j}_\theta \qquad (1)$$

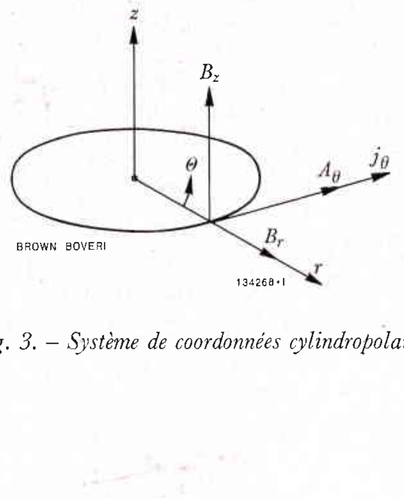


Fig. 3. – Système de coordonnées cylindropolaires

qui, dans le plan médian, représente le flux magnétique; on obtient:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial r^2} - \frac{1}{r}\frac{\partial \Phi}{\partial r} \left| \begin{array}{ll} = -2\pi\mu_0 j_\theta r & \text{à l'intérieur de la section de la bobine} \\ = 0 & \text{à l'extérieur} \end{array} \right. \quad (4)$$

Le membre de gauche n'est pas exactement un laplacien à cause du terme négatif. On ne peut pas espérer trouver une solution en termes finis, parce que la courbe limite entre le fer et l'air est compliquée, et que $\vec{B}$ doit, dans le cas le plus simple où la perméabilité est considérée comme infinie, y être normal. On est par suite obligé, soit de négliger certains termes de moindre importance dans l'équation (4) et ensuite de la traiter d'une manière exacte, soit d'employer des méthodes d'approximation pour l'équation complète.

Une fois le potentiel vecteur déterminé dans le domaine, on obtient l'induction par dérivation au moyen de l'équation (2), et en particulier la composante B_z qui est la seule qui ne s'annule pas dans le plan médian $z = 0$. L'indice du champ

$$n = -\frac{r}{B_z}\frac{\partial B_z}{\partial r} \quad (5)$$

est proportionnel à la dérivée *seconde* du potentiel, et ne peut par suite être déterminé d'une manière suffisamment exacte que si l'on connaît le potentiel avec une précision considérable.

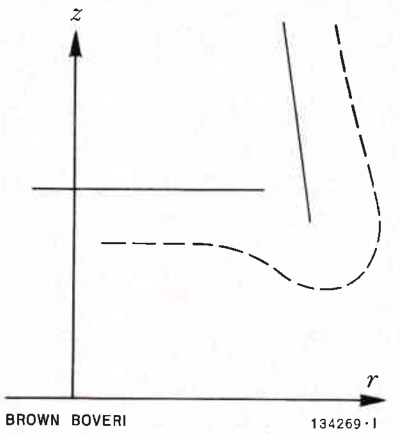


Fig. 4. – Equipotentielle (– – –) comme section du pôle de guidage

La représentation conforme

Négliger le terme $\frac{1}{r}\frac{\partial \Phi}{\partial r}$ dans l'équation (4) revient à remplacer le champ tridimensionnel à symétrie axiale par un champ laplacien à deux dimensions avec la même courbe limite dans le plan r-z. Cette simplification est admissible pour autant que l'on se borne à des domaines dont la dimension propre ∂r dans la direction de r est suffisamment petite par rapport à leur distance r à l'axe des z [2]. De plus, la suppression du second membre dans l'équation (4) est permise dans bien des cas; elle équivaut à admettre que la bobine d'excitation est éloignée de la région étudiée. Dans ces deux hypothèses, l'équation (4) se réduit à une équation de Laplace. La fonction la plus commode à étudier est alors le potentiel scalaire magnétique P, défini par:

$$\vec{H} = -\operatorname{grad} P \quad (6)$$

pour lequel l'équation (1) se réduit à

$$\operatorname{rot} \vec{H} = 0$$

ce qui donne finalement:

$$\Delta P = 0 \quad (7)$$

On s'est ainsi ouvert la possibilité de faire une représentation conforme des lignes de forces et des équipotentielles sur celles de champ de formes plus simples à l'aide des méthodes de la théorie des fonctions.

Dans l'hypothèse d'une perméabilité infinie du fer, la section du pôle de guidage est une équipotentielle et les lignes de force la coupent à angle droit. Si cette section est de forme polygonale, il existe une transformation de Schwartz-Christoffel qui ramène cette section à un contour simple [3]. Les règles d'établissement de ces transformations sont bien connues et l'intégration explicite est possible dans bien des cas, ce qui permet de calculer à partir de (6) le champ et son indice. Cependant, des contours polygonaux anguleux ne sont pas admissibles comme forme pour un pôle de guidage, parce que le champ tend vers l'infini aux angles, de sorte que l'état de saturation y est atteint et que la condition de la perméabilité infinie devient illusoire. Toutefois, la superposition adéquate de deux transformations de Schwartz-Christoffel permet de traiter le cas de domaines pour lesquels des portions rectilignes de la courbe limite sont reliées par des courbes continues. Une étude

systématique de ces transformations répétées a été faite par Henrici [4]. Nous avons déterminé par ce moyen la répartition du champ dans un entrefer limité par deux plans, comportant un certain nombre de plaques parallèles à bords arrondis (fig. 2). Ce modèle a servi entre autres à calculer la chute du champ en fonction du nombre de plaques interposées; on a pu en tirer la conclusion qu'un nombre de plaques pair était plus favorable qu'un nombre impair.

La partie externe du pôle de guidage présente une protubérance que l'on ne peut pas représenter comme une suite de quelques segments de courbes de structure simple; le procédé indiqué précédemment devient trop laborieux. Hardt [5] a proposé la méthode suivante: on prend comme limite une équipotentielle d'un champ limité initialement par un contour polygonal (fig. 4), on fait ensuite varier les paramètres du contour polygonal jusqu'à ce qu'une équipotentielle se confonde avec la limite désirée. On peut aussi inverser le problème: on choisit le contour polygonal de manière à satisfaire aux conditions exigées pour le champ, et l'on peut en principe prendre une équipotentielle quelconque comme section du pôle de guidage. La forme de la protubérance du pôle de guidage a ainsi été déterminée par la condition que l'indice du champ devait prendre une valeur donnée entre deux valeurs de r dans le plan médian $z = 0$. Les formules de transformation se sont montrées suffisamment compliquées pour justifier l'emploi d'un ordinateur.

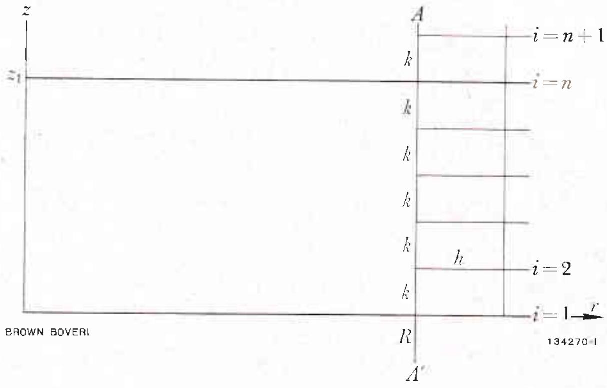


Fig. 5. – Schéma explicatif pour l'emploi de la méthode de relaxation

L'axe des z est une ligne de singularité. La zone centrale se trouve à gauche de la ligne de séparation AA', à droite se trouve le champ de guidage dans lequel on a sommairement indiqué le réseau. h et k sont les dimensions des mailles.

La méthode de relaxation

La solution de l'équation (4) complète dans le domaine indiqué dans la figure 1 peut être établie par la méthode de relaxation (voir par exemple [6]). On superpose au domaine un réseau de droites parallèles aux axes, en choisissant une maille plus fine dans la partie la plus intéressante. Dans cette méthode, la fonction Φ n'est définie que sur les sommets du réseau, et l'on remplace en chaque point l'équation aux dérivées partielles par une équation aux différences, qui est une relation entre des valeurs de la fonction Φ sur des points voisins. Un programme établi au centre de calcul de la Société Brown Boveri pour la calculatrice traite ces équations par itérations. Chaque équation est utilisée à tour de rôle (on emploie dans ce cas le terme d'opérateur à la place d'équation) pour améliorer une valeur de la fonction. Le procédé nécessite un grand nombre de passages, d'une part parce que le nombre de sommets du réseau intérieurs au domaine est grand (de l'ordre de 1200), d'autre part parce que la précision exigée est élevée, puisqu'il faut ensuite, à partir des valeurs de la fonction, calculer des dérivées. Les temps de calcul ont été considérables, nous espérons les réduire en appliquant des méthodes plus raffinées, développées durant ces dernières années.

Cette partie du problème ne présente rien d'extraordinaire. La suite de cet exposé est consacrée à un problème partiel qui exige un traitement particulier, c'est le cas du champ dans la zone centrale entre les pôles principaux. La figure 5 représente en coupe cette région comme un rectangle limité par les axes de coordonnées, par une parallèle à l'axe des r et par la droite AA' (voir fig. 1), marquant la limite entre cette zone et la chambre circulaire dans laquelle est le champ de guidage des électrons. L'équation (4) est également valable dans la zone centrale, avec 0 comme second membre. Elle présente cependant une singularité pour $r = 0$. On peut tourner la difficulté en étendant le réseau à l'intérieur de la zone et en faisant l'hypothèse, certainement réalisée de façon convenable, que le champ est encore uniforme à une distance finie de l'axe des z. Cette manière de faire présente le désavantage d'accroître encore le nombre de points du réseau. Or il existe une autre possibilité d'obtenir une

solution satisfaisante sans augmenter sensiblement le volume des calculs, elle consiste à construire une solution analytique dans la zone centrale, et à la rattacher à la solution numérique valable dans la chambre circulaire par des méthodes que nous allons indiquer.

Voici d'abord les conditions qui doivent être satisfaites aux limites de la zone centrale: B_r, c'est-à-dire $\frac{\partial \Phi}{\partial z} = 0$ pour $z = 0$ et $z = z_1$. On pose $\Phi = 0$ pour $z = 0$, ce qui est permis parce que Φ n'est déterminé qu'à une constante additive près. B_r est nul par raison de symétrie, de sorte que Φ se comporte comme r^2 pour les petites valeurs de r. La condition sur le quatrième côté du rectangle est fixée par le raccord avec la solution numérique: on exige la continuité de la fonction Φ et de sa dérivée normale.

L'hypothèse habituelle de la séparation des variables conduit à un développement

$$\left.\begin{aligned} \Phi &= C_0 r^2 + \sum_{k=1}^{\infty} C_k \cos\frac{k\pi z}{z_1} \cdot r \cdot I_1\left(\frac{k\pi r}{z_1}\right) \\ \Phi' &= \frac{\partial \Phi}{\partial r} = \\ &= 2 C_0 r + \frac{\pi}{z_1} \sum_{k=1}^{\infty} k C_k \cos\frac{k\pi z}{z_1} \cdot r \cdot I_0\left(\frac{k\pi r}{z_1}\right) \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

satisfaisant aux conditions sur trois des côtés.

Les droites du réseau parallèles à l'axe des r coupent la ligne de séparation $r = R$ (voir fig. 5) en des points que l'on numérote de 0 à n, à partir de l'axe de symétrie $z = 0$. Nous désignons ici les valeurs de la fonction Φ en ces points en leur attribuant le numéro d'ordre comme indice. Dans le processus de relaxation, toutes les valeurs de Φ sur la ligne de séparation sont corrigées au moyen d'un seul opérateur que nous allons décrire.

Si l'on pose dans (8) $r = R$ et $z = z_i$ $(i = 1, \ldots, n)$, et si l'on y arrête la sommation après $n-1$ termes, on peut considérer ces équations comme des relations linéaires entre les n valeurs Φ_i ou Φ'_i et les n coefficients indéterminés. Ces relations ont, en langage matriciel, la forme:

$$\left.\begin{aligned} \vec{\Phi} &= A\vec{C} \\ \vec{\Phi}' &= B\vec{C} \end{aligned}\right\} \quad (8')$$

où

$$a_{i1} = R^2 \qquad b_{i1} = 2R$$

$$a_{ik} = \cos\frac{k\pi z_i}{z_1} \cdot R \cdot I_1\left(\frac{k\pi R}{z_1}\right)$$

$$b_{ik} = \frac{k\pi}{z_1} \cos\frac{k\pi z_i}{z_1} \cdot R \cdot I_0\left(\frac{k\pi R}{z_1}\right) \quad (k > 1)$$

La méthode classique d'établissement de l'équation aux différences appliquée à un point intérieur $i = 2, \ldots, n-1$ donne une relation

$$\begin{aligned} -\left(\frac{2}{h^2} + \frac{2}{k^2}\right)\Phi_i + \frac{1}{k^2}\Phi_{i+1} + \frac{1}{k^2}\Phi_{i-1} + \\ + \frac{2}{h^2}\Phi_i^* - \left(\frac{2}{h} + \frac{1}{R}\right)\Phi'_i = 0 \end{aligned} \quad (9)$$

h et k sont les dimensions des mailles indiquées dans la figure 5 alors que Φ_i^* représente les valeurs de la fonction Φ dans les points voisins qui ont les coordonnées $(z_i, R+h)$. L'équation (9) est encore valable pour $i = n$, il faut seulement prendre garde au fait que le point (z_{i+1}, R) est un point faisant partie du bord du domaine où l'on applique la méthode de relaxation. On a enfin pour $i = 1$, par symétrie:

$$\begin{aligned} -\left(\frac{2}{h^2} + \frac{2}{k^2}\right)\Phi_1 + \frac{2}{k^2}\Phi_2 + \frac{2}{h^2}\Phi_1^* - \\ - \left(\frac{2}{h} + \frac{1}{R}\right)\Phi'_1 = 0 \end{aligned} \quad (9')$$

Il est avantageux d'écrire aussi les équations (9) et (9′) en langage matriciel:

$$\begin{aligned} D\vec{\Phi} - \left(\frac{2}{h} + \frac{1}{R}\right)E\vec{\Phi}' + \frac{2}{h^2}E\vec{\Phi}_i^* + \\ + \frac{1}{k^2}\Phi_{i+1}\vec{I}_n = 0 \end{aligned} \quad (9'')$$

E représente la matrice unité, $\vec{I}_n$ est un vecteur dont toutes les composantes s'annulent sauf la dernière qui est égale à 1, enfin:

$$D = \begin{bmatrix} -\left(\frac{2}{h^2}+\frac{2}{k^2}\right) & \frac{2}{k^2} & 0 & 0\ldots \\ \frac{1}{k^2} & -\left(\frac{2}{h^2}+\frac{2}{k^2}\right) & \frac{1}{k^2} & 0\ldots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ & \ldots 0 & \frac{1}{k^2} & -\left(\frac{2}{h^2}+\frac{2}{k^2}\right) \end{bmatrix}$$

Les équations (8′) et (9″) permettent d'éliminer Φ' et C du système:

$$\vec{\Phi}' = B A^{-1}\vec{\Phi}$$

d'où

$$\vec{\Phi} = -\left[D - \left(\frac{2}{h} + \frac{1}{R}\right)E B A^{-1}\right]^{-1} \cdot \left\{\frac{2}{h^2}E\vec{\Phi}^* + \frac{1}{k^2}\Phi_{n+1}\vec{I}_n\right\} \quad (10)$$

C'est le système (10) qui est incorporé au programme de relaxation pour améliorer toutes les valeurs de Φ sur la ligne de séparation par un seul opérateur. La correction se ramène au produit d'une matrice par un vecteur, parce que l'inversion de la matrice dans (10) est effectuée lors d'un calcul préalable. Le calcul du champ du bêtatron en tenant compte de la zone centrale est ainsi ramené à un problème de relaxation normal.

Champ électrique orthogonal analogique

Les mesures dans un modèle analogique réalisé par un champ électrique normal au champ magnétique à étudier offrent une nouvelle méthode de détermination de ces champs. Avec des moyens simples, on ne peut représenter que des champs à deux dimensions, mais ce modèle tient compte de la position de l'enroulement d'excitation, parce que cet enroulement est représenté par l'entrée et la sortie du courant. L'équation (4) est, dans ce cas, approchée par l'équation de Poisson:

$$\Delta A_\theta = -\mu_0 j_\theta \qquad (11)$$

et la densité de flux est donnée par les dérivées du potentiel vecteur:

$$B_r = -\frac{\partial A_\theta}{\partial z} \qquad B_z = \frac{\partial A_\theta}{\partial r} \qquad (12)$$

Les lignes de niveau du potentiel vecteur A_θ peuvent être interprétées dans un modèle comme les lignes de niveau du potentiel V, si l'on envoie un courant dans un conducteur plan ayant comme forme la section du domaine, où l'on a pris comme bornes les sections de l'enroulement d'excitation. Nous nous bornons ici à considérer des conducteurs continus, étant donné que nous n'avons pas utilisé les réseaux électriques qui exigent un plus gros appareillage.

L'équation de Maxwell

$$\text{rot}\,\vec{E} = 0 \qquad (13)$$

avec l'hypothèse $\vec{E} = -\text{grad}\,V$: (14)

donnent les composantes de champ électrique dans le plan conducteur

$$E_r = -\frac{\partial V}{\partial r} \qquad E_z = -\frac{\partial V}{\partial z}$$

La divergence de $\vec{E}$ en deux dimensions est proportionnelle à la densité du courant d'entrée J_θ perpendiculaire au plan du conducteur:

$$\text{div}\,\vec{E} = \frac{\varrho}{d} J_\theta$$

ϱ étant la résistivité, d l'épaisseur du conducteur plan, que l'on suppose petite par rapport aux dimensions du modèle.

On en déduit, au moyen de (14), l'équation de Poisson:

$$\Delta V = -\frac{\varrho}{d} J_\theta \qquad (15)$$

La comparaison de (15) et de (14) avec (11) et (12) met en évidence l'analogie directe:

$$A_\theta \triangleq V \qquad j_\theta \triangleq \frac{\varrho J_\theta}{d \mu_0}$$

et l'analogie que l'on peut appeler orthogonale:

$$B_z \triangleq -E_r \qquad B_r \triangleq E_z \quad \text{(voir fig. 6).}$$

Par suite, la densité de flux B_z dans le plan médian est représentée analogiquement, d'après (12), par une différence de potentiel ΔV que l'on peut mesurer avec une sonde formée de deux pointes ayant entre elles une distance Δr. L'indice $n \approx -\frac{r}{B_z} \cdot \frac{\Delta B_z}{\Delta r}$ a été directement mesuré à l'aide d'une sonde à trois pointes. Il est clair que l'on introduit, par rapport aux calculs par représentation conforme, une certaine erreur, assez faible, due au fait que la distance entre les pointes est finie. Les mesures sur modèle présentent par contre des avantages sérieux sur les points importants suivants:

1. On peut traiter des domaines limités par des courbes très compliquées, sans devoir introduire des simplifications, et sans tâtonnements.

2. Il n'y a pas de difficulté à tenir compte de la position réelle de l'enroulement d'excitation.

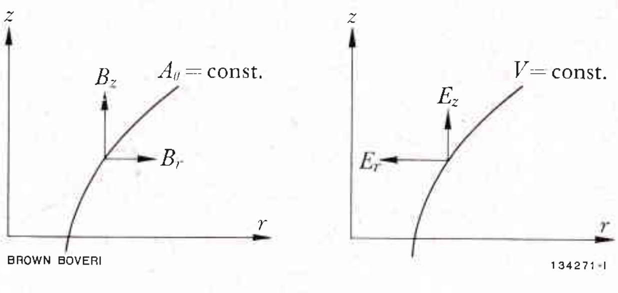


Fig. 6. – Analogie «orthogonale» entre le champ magnétique (à gauche) et le champ électrique du modèle (à droite) avec, dans les deux cas, une équipotentielle ($A_\theta \triangleq V$) et les composantes du champ ($B_z \triangleq -E_r$; $B_r \triangleq E_z$)

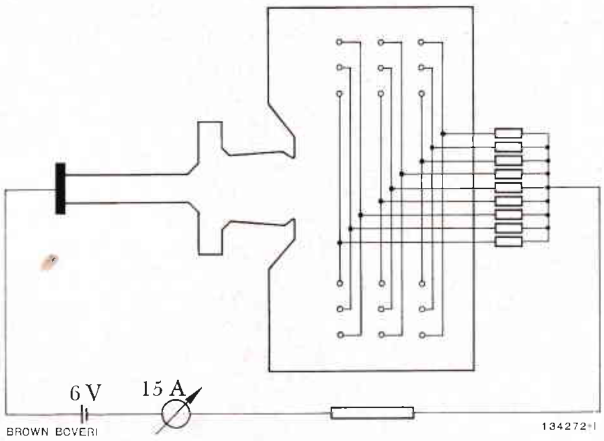


Fig. 7. – Modèle en tôle d'acier de l'entrefer de la figure 1, avec le circuit électrique pour la formation du champ de courant analogique orthogonal

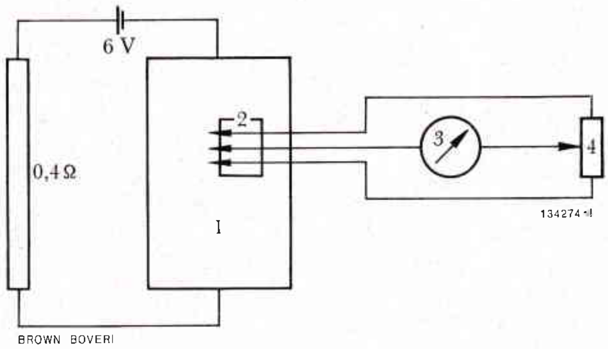


Fig. 9. – Montage pour la mesure de l'indice du champ

1 = modèle en tôle   3 = galvanomètre à zéro
2 = sonde de mesure   4 = potentiomètre à décades

L'usage de la cuve rhéoélectrique pour l'étude des champs laplaciens est très répandu. Sa précision médiocre, à moins que l'on n'utilise un appareillage très complexe, est insuffisante pour la détermination des dérivées premières et secondes du potentiel. Nous avons donc passé à des conducteurs solides. Des essais préliminaires ont montré que le papier graphité (Teledeltos) ne remplissait pas non plus nos conditions. Sa résistivité est à vrai dire élevée (2 kΩ/carré) de sorte que les tensions à mesurer serait d'un ordre de grandeur favorable, mais son anisotropie, son manque d'homogénéité pour la résistivité (jusqu'à 15 % de variations), sa sensibilité aux variations hygrométriques, enfin les risques de détérioration par les pointes ou par des courants excessifs sont trop grands. C'est pourquoi, encouragés en cela par des recherches au CERN sur les lentilles magnétiques quadripolaires, nous avons utilisé la tôle d'acier qui ne présente pas ces inconvénients. La faible résistivité (1 mΩ/carré pour une épaisseur de tôle de 0,5 mm d'acier S 18/8) et le haut degré de précision demandé ont eu pour conséquence

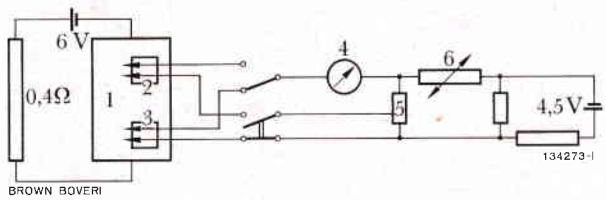


Fig. 8. – Montage pour la mesure du champ

1 = modèle en tôle   4 = galvanomètre à zéro
2 = sonde de mesure   5 = potentiomètre à décades 10 kΩ
3 = sonde de référence   6 = résistance à décades 10 kΩ

des exigences extrêmes pour l'installation de mesures électriques, exigences qui ont toutefois pu être satisfaites (voir aussi Oberretl [7]).

La préparation de modèles en tôle d'acier ne prend que peu de temps quelle que soit leur complexité, de sorte que l'on n'a pas été obligé de se limiter pour le nombre des essais. Les variations d'épaisseur et les écarts de température dus à des inhomogénéités se sont avérés si faibles que la résistivité a pu être considérée comme constante, ce qui a été mis en évidence lors d'expériences de test. Les effets thermoélectriques ont été réduits, d'une part entre la sonde et la tôle grâce à l'utilisation de pointes d'acier, d'autre part dans le circuit électrique par l'emploi d'alliages spéciaux pour les soudures, et par le maintien de la constance de la température.

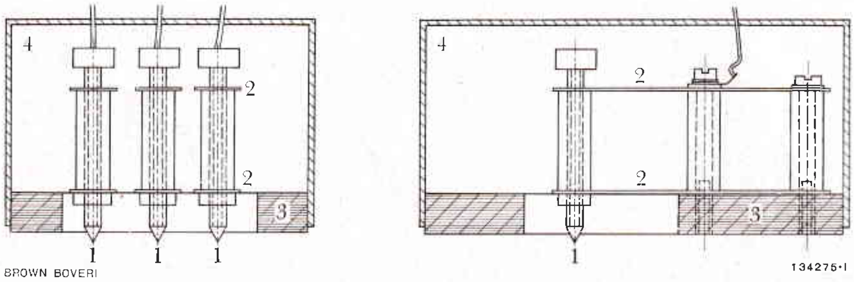
La figure 7 donne en exemple la représentation de l'entrefer décrit dans la figure 1 par un modèle en tôle. Ce modèle est alimenté par un courant continu de 15 A au moyen d'un accumulateur, ce qui élimine les variations rapides de courant. Les variations lentes ne jouent aucun rôle avec les méthodes décrites ci-dessous parce qu'il s'agit toujours de méthodes de compensation.

Le potentiel lui-même est déterminé en plaçant sur le point étudié la pointe d'acier, elle-même reliée à la borne mobile d'un potentiomètre à quatre décades par l'intermédiaire d'un galvanomètre à zéro, les bornes fixes étant reliées aux connexions de courant à la tôle.

Le champ est mesuré à l'aide de deux sondes à deux pointes; l'une détecte la différence de potentiel à mesurer, on la compare au moyen du potentiomètre avec celle de l'autre sonde qui reste fixe. Les deux sondes étant reliées par la tôle, la comparaison

Fig. 10. – Détail de construction de la sonde à trois pointes

1 = pointe d'acier
2 = ressort à lame
3 = plaque support
4 = carter



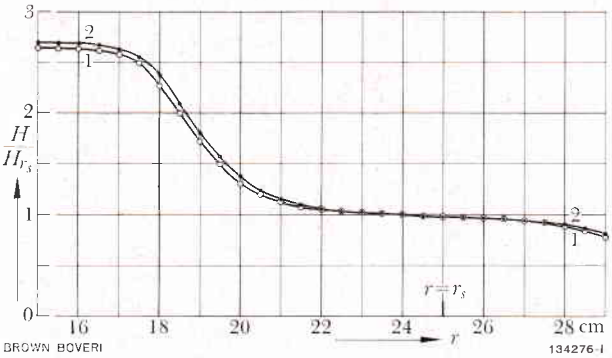


***Fig. 11.** – Champ H(r) dans le plan médian du dispositif de la figure 1, rapporté à l'intensité de champ $H(r_s)$*

1 = mesure de densité de flux au bêtatron
2 = mesures à la sonde à deux pointes sur le modèle en tôle d'acier

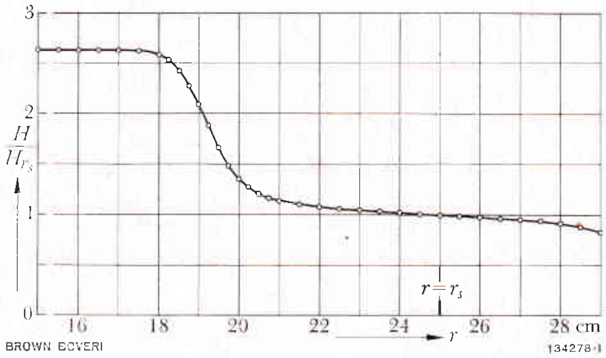


***Fig. 13.** – Champ H(r) dans le plan médian du dispositif de la figure 2, rapporté à l'intensité de champ $H(r_s)$, mesures à la sonde à deux pointes sur le modèle en tôle d'acier*



***Fig. 12.** – Indice du champ n(r) dans le plan médian du dispositif de la figure 1*

1 = mesures à la bobine différentielle au bêtatron
2 = mesures à la sonde à trois pointes sur le modèle en tôle d'acier

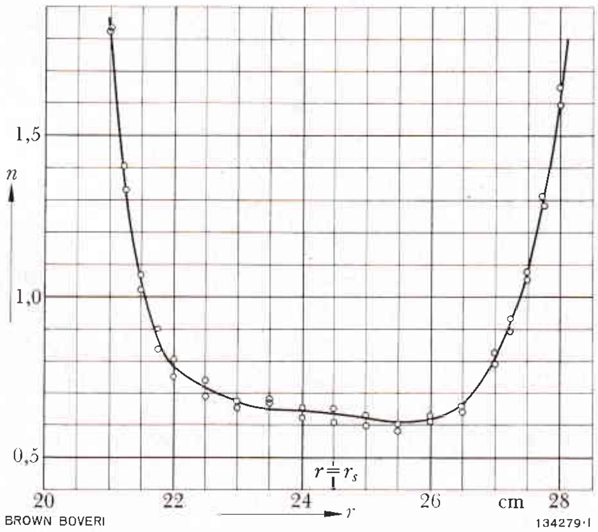


***Fig. 14.** – Indice du champ n(r) dans le plan médian du dispositif de la figure 2, mesures à la sonde à trois pointes sur le modèle en tôle d'acier*

directe n'est pas possible; la tension de la sonde de référence est, dans une opération intermédiaire, remplacée par la tension d'une pile servant de source auxiliaire (voir fig. 8).

La mesure de l'indice du champ a été faite au moyen d'une sonde à trois pointes alignées, distantes entre elles de Δr, et reliées aux trois bornes du potentiomètre. Le potentiel de la pointe du milieu

doit être équilibré en utilisant le galvanomètre à zéro (voir fig. 9). Soit $\varkappa$ le rapport des tensions mesurées au potentiomètre, on obtient, en développant le potentiel en série de Taylor, la relation:

$$n = \frac{2\,r}{\Delta\,r}\,(2\varkappa - 1)$$

L'avantage de cette méthode réside dans le fait que l'indice peut être mesuré directement avec la sonde et en une seule opération. L'emploi, prévu initialement, d'une tension auxiliaire servant à compenser le courant circulant en parallèle par les pointes s'est montré inutile.

Les exigences posées à l'instrument à zéro augmentent pour les grandeurs dérivées. L'emploi d'un microvoltmètre (Keithley, modèle 150 A) à stabilité élevée et à grande vitesse de mise au point s'est avéré indispensable.

Pour la réalisation pratique des sondes, c'est un dispositif comportant le maintien des pointes par des ressorts à lame (fig. 10) qui a donné les meilleurs résultats: les pointes sont ainsi mobiles dans la direction verticale sans jeu horizontal. En apportant tout le soin possible, on est arrivé à mesurer le champ à $\pm 0{,}5\ \%$ près, et l'indice à $\pm 4\ \%$ près, ce qui correspond à une précision de $\pm 0{,}6\ \mu$V pour l'instrument.

Résultats

Les figures 11 et 12 donnent la représentation du champ $H(r)$ et de son indice $n(r)$ avec le pôle du bêtatron à 35 MeV, dans la région avoisinant l'orbite de rayon r_s. On y voit un accord satisfaisant entre les mesures analogiques et celles faites sur le bêtatron lui-même. Cet accord autorise à employer les méthodes analogiques pour déterminer de nouvelles formes de pôles. Les calculs avec la méthode de relaxation touchent à leur fin, ils seront publiés ultérieurement.

Les figures 13 et 14 représentent les courbes $H(r)$ et $n(r)$ pour la nouvelle forme de pôle indiquée dans la figure, telles qu'elles ont été obtenues d'abord par la représentation conforme, et ensuite par la méthode analogique.

(P. B.)

KLAUS KUPHAL,
PIERRE BANDERET et
JEAN-PIERRE CHARLES

Bibliographie

[1] R. WIDEROE: Das Betatron. *Zeitschrift f. angew. Physik*, vol. 5 (1953), n° 5, p. 187 à 200.

[2] C. ILIESCU et al.: Die Bestimmung der Polschuhform und die experimentelle Prüfung des Feldexponenten beim Betatron und an Modellen. *Exp. Technik d. Physik XI* (1963), n° 2, p. 130 à 144.

[3] A. BETZ: Konforme Abbildung, Edit. Springer, Berlin–Göttingen–Heidelberg, 1948.

[4] P. HENRICI: Über die Lösung von ebenen Potentialproblemen mit scharfen und abgerundeten Ecken durch konforme Abbildung. Travail de diplôme. Ecole polytechnique fédérale, Zurich (1948).

[5] W. HARDT: Über die Gestaltung des DESY-Magneten. DESY-Bericht A 1.5 (1959).

[6] L. COLLATZ: Numerische Behandlung von Differentialgleichungen. Edit. Springer, Berlin–Göttingen–Heidelberg, 1955.

[7] K. OBERRETL: Die Ermittlung magnetischer Felder an Blechmodellen. *Elektrotech. Z.*, éd. A, vol. 84 (1963), n° 23, p. 757 à 759.

Un nouvel appareil pour l'analyse dimensionnelle des particules

539.215.1.08

L'auteur décrit un nouveau procédé et une installation automatique qui permettent – avec un appareillage très simple – une analyse statistique de photographies de particules et, fait inédit, d'établir une classification dimensionnelle basée sur la surface de chaque particule (diamètre moyen). Une opération intermédiaire appliquant des procédés connus de reproduction permet de transposer les documents en condensateurs d'image qui éliminent de façon simple les comptages multiples et émettent des impulsions proportionnelles à la surface, sans recourir aux coûteux circuits de mémoire électroniques. Ces impulsions sont classées par catégories à l'aide de discriminateurs d'amplitude classiques. L'appareillage se distingue par sa sensibilité satisfaisante, sa précision élevée, son bon pouvoir de résolution, sa robustesse et sa manipulation très simple. Ce procédé apporte à l'analyse dimensionnelle des particules – dont l'importance va croissant – un moyen qui rendra économiques des applications répondant à des besoins anciens dans la recherche technologique et scientifique.

Introduction

Au cours des dernières années, l'analyse dimensionnelle des particules s'est introduite dans des secteurs très variés de la recherche scientifique et appliquée. Ces analyses ont conduit à un nombre respectable de progrès importants, surtout dans le domaine technologique. Mentionnons ici la métallurgie des poudres et des produits frittés, la technologie des céramiques, les techniques de réduction et de pulvérisation, la recherche sur émulsions et pigments, l'analyse des poussières, etc. L'avenir connaîtra certainement un sensible accroissement des applications. La nécessité de méthodes rapides et précises d'analyse a conduit, ces dernières années, à la mise au point de nombreux procédés et méthodes [1, 4][1]. On peut y distinguer fondamentalement deux groupes principaux: les procédés directs et les procédés indirects.

[1] Nombres entre crochets, voir la bibliographie, p. 89.

Les procédés directs utilisent une certaine masse de particules à analyser – ou un échantillon suffisant – pour la soumettre directement à un processus de séparation ou pour influer sur certaines grandeurs physiques. Dans cette catégorie, nous trouvons l'analyse par tamisage, la séparation par flux d'air, par centrifugation, par sédimentation, par précipitation thermique, etc. Moins directement, une masse de particules est utilisée lors des mesures par diffusion lumineuse et extinction, des variations de conductibilité, etc.

Parmi les procédés indirects, nous trouvons en premier lieu les méthodes microscopiques; sous le microscope ou à l'aide d'une microphotographie, elles permettent de mesurer chaque particule et de la classer par dimension. Malgré ses sources d'erreur, la méthode microscopique passe pour être la plus sûre et polyvalente. Son grand inconvénient est de faire d'une analyse un processus long et fastidieux. De plus, la définition dimensionnelle des particules est controversée dès que leur forme diffère fortement du cercle. Cette incertitude trouve son expression dans la diversité des normes existantes. Aux USA et en URSS, par exemple, la dimension nominale d'une particule est définie par la moyenne arithmétique entre son diamètre maximum et celui qui lui est perpendiculaire. En Grande-Bretagne, on compare par projection les particules avec des cercles et on transpose mentalement les écarts de contours en cercles de surface équivalente. On rencontre aussi une méthode à tangentes parallèles. C'est la méthode des cercles à surface équivalente qui serre la réalité de plus près, mais elle conduit en fait aux plus fortes erreurs subjectives de mesure, ou plutôt d'estimation. La simplification et le gain de temps obtenus à l'aide de normes pour la mesure de particules sont insignifiants. Ceci explique les nombreux essais d'automatiser la détermination des dimensions de particules

par microscope pour assurer le rôle important qui lui revient.

Problèmes de l'analyse dimensionnelle automatique de particules

L'appareil pour l'analyse des dimensions de particules que nous allons décrire fait partie du groupe des procédés indirects. Il tire parti d'une photographie ou microphotographie d'une certaine masse de particules. Nous pouvons donc nous contenter d'examiner de plus près les problèmes spécifiques des appareils de ce genre.

Tous les appareils connus à ce jour lisent le document photographique par balayage ligne par ligne à l'aide d'un rayon lumineux. On parle de lecture à voie étroite ou large selon que ce rayon est focalisé en forme de point ou de ligne. Les images de particules interrompent le faisceau lumineux par intermittence, ce qui permet d'émettre – par l'intermédiaire d'un organe photo-électrique – des impulsions de durée variable. Il s'agit donc d'enregistrer et d'additionner séparément les impulsions émises pour une particule. Le produit de la distance entre deux lignes de balayage successives par la durée d'impulsion donne une échelle pour la surface de la particule examinée. La résolution pratique de ce problème exige l'emploi d'un grand nombre de mémoires, de lignes à retard, de compteurs, etc. presque comparable à ce que requiert une calculatrice électronique [5, 6].

Avec un équipement un peu moins complexe, on a construit des appareils pour l'analyse dimensionnelle de particules qui ne déterminent toutefois pas la surface, mais le diamètre maximum dans le sens de la lecture [7 à 10]. Pour des particules de formes très irrégulières, on obtient ainsi uniquement des moyennes statistiques; en effet, plusieurs facteurs – dont la position relative de l'image de la particule par rapport à l'axe de lecture – influent sur le résultat.

Pour éviter les comptages multiples, on applique généralement le principe qui achemine les impulsions émises lors du balayage, directement et par une ligne à retard, à un étage «anti-coïncidence». La temporisation correspond exactement au temps de balayage. De cette façon, seule la première impulsion en provenance d'une particule peut passer l'étage «anti-coïncidence». Toutes les impulsions directes suivantes arrivent en même temps que la première impulsion retardée et bloquent l'étage «anti-coïncidence». En disposant un discriminateur d'amplitude avant la dérivation de la ligne à retard, la première impulsion à passer sera celle dont le niveau dépasse la valeur de seuil réglée. Il faut pour cela transformer d'abord les impulsions de durée variable émises par l'organe photo-électrique en impulsions de hauteurs proportionnelles à la durée. On imagine aisément que des contours tourmentés de particules ou de faibles écarts entre particules provoquent inévitablement des erreurs de définition.

Un autre procédé [8] consiste à projeter les images de particules sur un réseau de photodiodes. Comme pour les automates de lecture, on obtient un signal qui permet d'estimer la grandeur des particules. Dans ce cas, l'équipement nécessaire pour éviter les comptages multiples est moins coûteux. Mais pour des particules de formes compliquées, cet appareillage ne donne, lui aussi, que des valeurs statistiques moyennes et non des indications proportionnelles à la surface des particules.

En résumé, on peut dire que la technique actuelle n'a pas réussi jusqu'ici à produire des appareils pour l'analyse indirecte des dimensions de particules travaillant avec précision. Ceci tient moins à l'absence de solutions possibles qu'à l'énorme équipement en appareils, avec coût et frais d'entretien (perturbations fréquentes) élevés.

Principe du nouvel appareil pour l'analyse dimensionnelle des particules

Notre nouvel appareil résout avec un équipement très modeste les deux problèmes principaux de l'analyse dimensionnelle indirecte de particules, à savoir: l'élimination des comptages multiples et l'obtention de signaux proportionnels à la surface. La seule exigence est de confectionner une reproduction spéciale de la photographie des particules soumises à l'examen, qui consiste à déposer une copie conductrice du document sur une feuille isolante métallisée au verso. La méthode utilisée pour la confection de ces copies rappelle celle qu'on emploie dans la fabrication des circuits imprimés. On obtient ainsi un ensemble de condensateurs intégrés dont les armatures sont constituées par les images métalliques des particules et le film métallique au verso et dont

le diélectrique est formé par la feuille. En chargeant ces éléments que nous appellerons dans la suite condensateurs d'image par une exploration de la surface de la feuille à l'aide d'un curseur relié à un pôle d'une source de tension continue (l'autre pôle étant raccordé par un circuit RC au film métallique du verso de la feuille), on engendre des impulsions dont la hauteur est proportionnelle à la capacité de l'image et qui représentent par conséquent avec une bonne approximation la surface des images des particules. Signalons que le contact entre le curseur et les armatures-images peut se produire à n'importe quel endroit. Avec un bon pouvoir isolant de la feuille, un contact ultérieur du curseur avec un condensateur d'image déjà chargé ne provoque pas de nouvelle impulsion de courant de charge. A l'aide de la reproduction spéciale, on résout donc d'un seul coup les deux problèmes principaux: l'élimination des comptages multiples et l'obtention de signaux proportionnels à la surface. Les impulsions émises lors de l'exploration sont envoyées par l'intermédiaire d'un discriminateur d'amplitude dans un compteur électronique où elles peuvent être lues. En utilisant un discriminateur à un canal, il faut un cycle charge/décharge pour chaque classe dimensionnelle désirée.

Schéma équivalent

La figure 1 illustre le principe de l'appareil. Au début de l'exploration, les condensateurs d'image doivent être déchargés. Lors de l'exploration systématique de la surface, le curseur entre successivement en contact avec les armatures-images; il ferme ainsi le circuit composé de la source de tension continue, du condensateur d'image et du circuit RC. La tension $u(t)$, aux bornes du circuit RC sous forme d'impulsion se calcule facilement en se fondant sur le schéma équivalent de la figure 2.

$$u(t) = U_0 \frac{C_B}{C_B + C} e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{1}$$

$$\tau = R(C + C_B) \tag{2}$$

En posant $C \gg C_B$, on a pour $t = 0$

$$u(0) = \frac{U_0}{C} C_B \tag{3}$$

$$\tau = RC \tag{4}$$

soit une tension proportionnelle à la capacité de l'image. En tenant compte de l'impédance due à l'inductance L et à la résistance R_i des fils de connexion, on peut exprimer la tension aux bornes de RC avec une très bonne approximation par l'expression

$$u(t) = U_0 \frac{R C_B}{(\tau-\alpha)(\tau-\beta)(\alpha-\beta)} \cdot \left[\tau(\alpha-\beta) e^{-\frac{t}{\tau}} - \alpha(\tau-\beta) e^{-\frac{t}{\alpha}} + \beta(\tau-\alpha) e^{-\frac{t}{\beta}}\right] \tag{5}$$

où $\tau = RC$ et α, β sont les solutions du système d'équations

$$\alpha + \beta = R_i C_B$$
$$\alpha\beta = L C_B$$

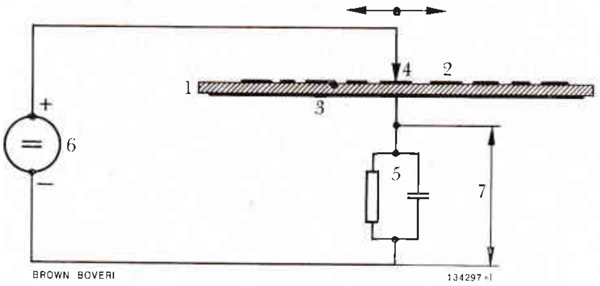


Fig. 1. – Principe de fonctionnement de l'appareil pour l'analyse dimensionnelle

1 = feuille isolante
2 = images reproduites } condensateurs d'image
3 = film métallique
4 = curseur
5 = circuit RC
6 = source de tension
7 = impulsions proportionnelles à la surface des particules

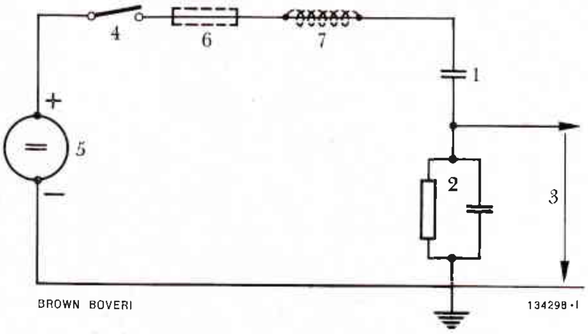


Fig. 2. – Schéma équivalent de la figure 1

1 = condensateur d'image C_B
2 = circuit RC
3 = sortie d'impulsions
4 = interrupteur fermant au moment $t = 0$
5 = source de tension continue U_0
6 = résistance R_i du raccordement
7 = inductance L du raccordement

Cette expression satisfait aux conditions initiales $u\ (0) = 0, \left.\frac{du}{dt}\right|_{t=0} = 0$ et tient compte du fait que la tension et sa dérivée par rapport au temps ne présentent pas de discontinuité. Pour $R_i > 2\sqrt{\frac{L}{C_B}}$, α et β sont réels. Comparés à τ ($\alpha, \beta \approx 10^{-3}\,\tau$), α et β sont les constantes de temps très petites du deuxième et du troisième termes de la fonction exponentielle (5). En pratique, on ne change donc rien à l'allure de l'impulsion de tension définie par (1). La hauteur d'impulsion calculée à l'aide de (5) n'est que très peu inférieure à celle du cas idéalisé (3). Pour $R_i < 2\sqrt{\frac{L}{C_B}}$, α et β sont des imaginaires conjuguées. Groupés, les deuxième et troisième termes définissent une oscillation amortie dont la fréquence approche de $f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC_B}}$. Cette oscillation est superposée à la fonction exponentielle du premier terme. Parce que cette oscillation se situe dans le domaine des GHz, la limitation de la largeur de bande des appareils couplés (amplificateur linéaire ou oscillographe cathodique) l'empêche de se manifester. L'équation (1) définit par conséquent bien l'allure de l'impulsion à la sortie de l'appareil de palpage. Pour exploiter les impulsions, il faut les amplifier. La fréquence limite de l'amplificateur provoque inévitablement une distorsion. A la sortie de l'amplificateur, on dispose d'impulsions de forme

$$u\ (t) = U_0 v \frac{C_B}{C} \frac{\tau}{\tau - T} \left[e^{-\frac{t}{\tau}} - e^{-\frac{t}{T}} \right] \qquad (6)$$

$$v = \text{amplification}, \quad T = \frac{1}{2\pi f_{lim.}}$$

Elles atteignent un niveau maximum de

$$u_m = C_B \frac{U_0\, v}{C} \left(\frac{\tau}{T}\right)^{1/(1-\tau/T)} \qquad (7)$$

La proportionnalité entre la hauteur de l'impulsion et la capacité de l'image est ainsi maintenue.

Calcul de la tension de source U_0

Pour qu'une particule circulaire d'un diamètre de 1 mm provoque une impulsion de 4 V à la sortie de l'amplificateur linéaire, et avec les données suivantes:

$C = 2500$ pF, $R = 1000\ \Omega$

résistance d'entrée de l'amplificateur linéaire $R_e = 400\ \Omega$

fréquence limite de l'amplificateur linéaire avec circuit intégrateur $T_I = 1\ \mu$s

$f_g = 125$ kHz (mesurée)
$v = 1000$
$C_B = 0{,}035$ pF
(feuille de polystyrène de 0,5 mm d'épaisseur, $\varepsilon_r = 2{,}5$),

on obtient

$$U_0 = u_m \frac{C}{v\, C_B} \left(\frac{\tau}{T}\right)^{1/(\tau/T-1)} = 950 \text{ V}$$

Il faut donc disposer d'une source à haute tension, du genre des sources classiques pour tubes de comptage ou compteurs à scintillations. En pratique, il s'est avéré avantageux de choisir des tensions > 1000 V. Avec les données citées et $U_0 = 1300$ V, la hauteur d'impulsion atteint 19,3 V pour une particule circulaire de 2 mm de diamètre ($C_B = 0{,}14$ pF). La concordance entre cette valeur calculée et celle mesurée est excellente.

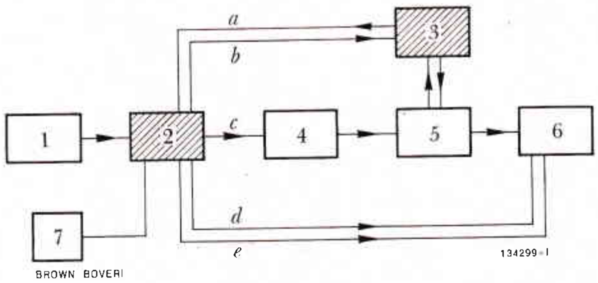


Fig. 3. – Schéma simplifié de l'appareil pour l'analyse dimensionnelle de particules

1 = alimentation stabilisée haute tension
2 = dispositif d'exploration
3 = ajusteur de valeur de seuil programmé
4 = amplificateur linéaire
5 = discriminateur d'amplitude
6 = compteur électronique
7 = pompe à vide
a = signal de position finale
b = impulsions de commande de progression
c = impulsions de comptage
d = signal enclenchement/déclenchement
e = signal de rappel

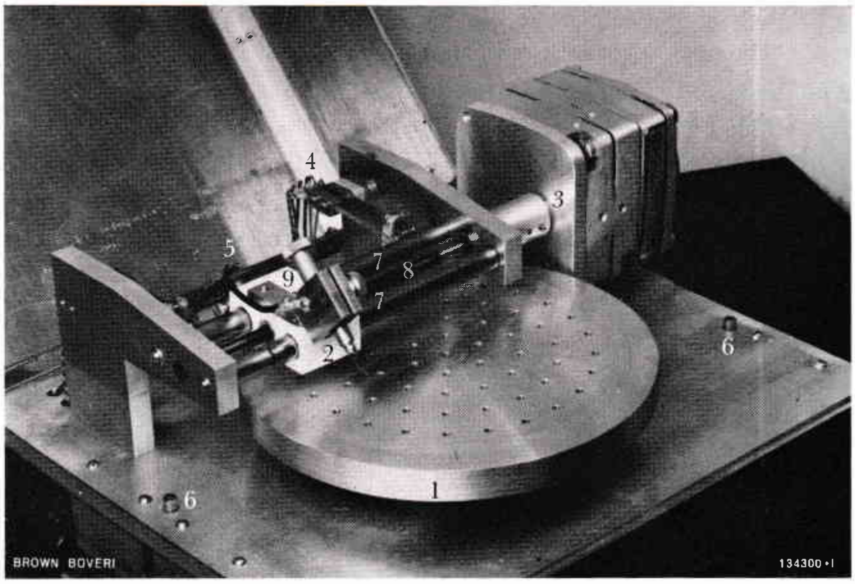


Fig. 4. – Dispositif d'exploration

1 = plateau de fixation
2 = curseur avec support (relevé)
3 = entraînement du support de curseur
4 = interrupteur de fin de course
5 = alimentation haute tension
6 = interrupteur actionné par le couvercle de l'appareil
7 = guides
8 = vis de rappel
9 = chariot isolant

Disposition de l'appareillage

La construction de l'appareil découle immédiatement du principe choisi. Le schéma fonctionnel (fig. 3) montre qu'à l'exception du dispositif d'exploration, tous les organes peuvent être constitués par des unités commercialisées (on trouve également dans le commerce des ajusteurs de valeur de seuil programmés). Si l'on dispose d'un spectrographe pour radiations nucléaires, on peut l'utiliser aussi pour l'analyse dimensionnelle des particules; le dispositif d'exploration – éventuellement adapté à l'installation – reprend alors la fonction de la sonde à scintillations.

Pour l'exploration systématique, on place la feuille d'image sur un plateau creux tournant (cf. fig. 4); elle y est tenue par dépression créée par une petite pompe à vide ou par un éjecteur. Un fil curseur fin se déplace, radialement, à la surface de la feuille. L'exploration se fait donc suivant une spirale à pas constant qui doit être inférieur au plus petit diamètre des particules examinées. Le mouvement radial est déterminé par une vis de rappel dont la vitesse de rotation peut varier avec la tension du moteur d'entraînement. Pour entraîner la vis de rappel et le plateau de fixation, il est indispensable d'utiliser des moteurs à champ tournant travaillant sans étincelles. Aux extrémités de la course du support de curseur, on trouve des interrupteurs commandant, par des relais, le changement de sens de déplacement, l'enclenchement ou le déclenchement

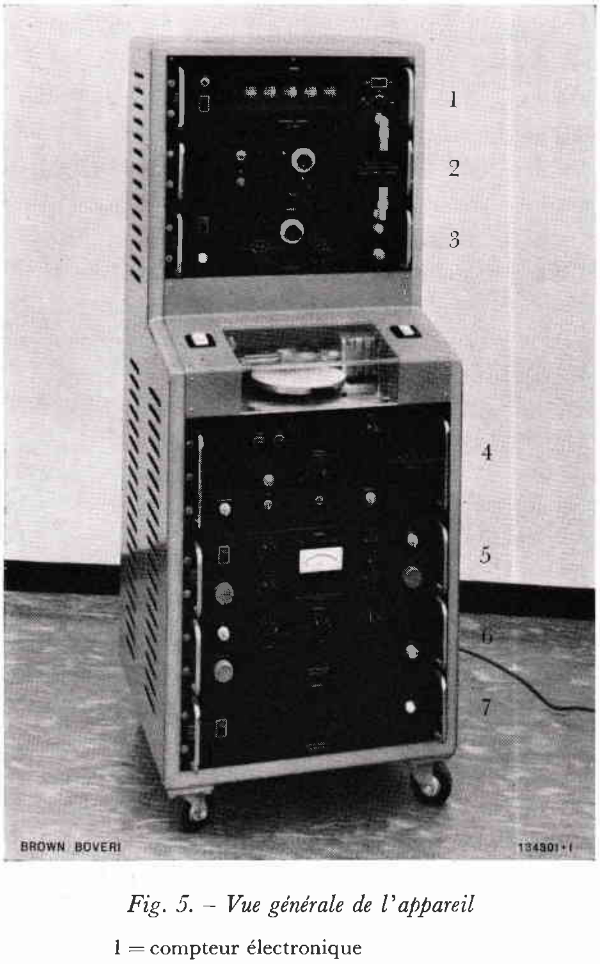


Fig. 5. – Vue générale de l'appareil

1 = compteur électronique
2 = ajusteur de valeur de seuil programmé
3 = discriminateur d'amplitude
4 = dispositif d'exploration
5 = source à haute tension
6 = amplificateur linéaire
7 = alimentation pour l'amplificateur

du compteur et de la source à haute tension, le réglage de la valeur de seuil, etc. Le plateau est muni d'un palier qui l'isole de la masse et son arbre est raccordé au circuit *RC* par un balai.

Les données principales du dispositif d'exploration:

diamètre du plateau de fixation	170 mm
diamètre utile des feuilles d'image	130 mm
vitesse de rotation du plateau de fixation	120 t./min
pas de la vis de rappel = pas max. de la spirale d'exploration	0,75 mm
vitesse de rotation de la vis de rappel	0 à 120 t./min réglable de façon continue
durée d'un cycle charge/décharge	1 ½ min

Le prototype représenté à la figure 5 utilise, à part le dispositif d'exploration, divers appareils employés usuellement en spectrographie nucléaire.

L'analyse dimensionnelle des particules ne demandant pas des vitesses élevées de comptage, on pourrait utiliser un compteur électronique sensiblement plus simple. De plus, le nombre des particules atteint au maximum quelques milliers. On pourrait donc se contenter d'une ou de deux décades électroniques combinées avec un compteur mécanique pour les centaines et les milliers.

Performances de l'appareil

Sensibilité

Avec une feuille de polystyrène de 0,5 mm d'épaisseur comme support d'image ($\varepsilon_r = 2{,}5$), on peut encore procéder à un examen sûr d'images de particules dont la surface est de quelque 0,2 mm² (p. ex. des particules circulaires de 0,5 mm de diamètre). La capacité d'un microcondensateur de ce genre est de l'ordre de 0,01 pF. En principe, on peut accroître la sensibilité, en utilisant une feuille isolante plus mince avec une constante diélectrique plus élevée, mais au prix d'une diminution de la précision. On n'a cependant aucune raison de reproduire à si petite échelle les images de particules. Avec un diamètre moyen de 1 mm par particule, la surface utile de 13 000 mm² permet encore de loger plusieurs milliers de particules; on dispose ainsi d'une large base statistique.

Pouvoir de résolution

La relation à peu près du second degré reliant la hauteur de l'impulsion au diamètre moyen des particules permet d'obtenir un bon pouvoir de résolution. En pratique, on peut déterminer clairement les écarts inférieurs à 0,2 mm pour des diamètres au-dessous de 2 mm et à 0,1 mm pour des diamètres au-dessus de 2 mm [11].

Précision

La détermination de la surface se faisant par mesure d'une capacité, le résultat englobe directement les autres grandeurs déterminant la capacité (épaisseur du diélectrique, pouvoir inducteur spécifique). Alors qu'il est possible de négliger les variations du pouvoir inducteur spécifique dues à des inhomogénéités de matériau, il faut compter pour une feuille de 0,5 mm d'épaisseur avec des différences d'épaisseur de ± 5 %. Ces différences sont liées au processus de fabrication et sont d'autant plus importantes (en %) que la feuille est plus mince. L'examen d'une feuille-étalon avec cercles de surfaces égales révèle des variations du niveau d'impulsion équivalentes aux variations d'épaisseur.

Influence de l'effet de bord

Il est connu que la proportionnalité entre surface d'armature et capacité ne subsiste que s'il est possible de négliger l'effet de bord. C'est le cas lorsqu'une dimension linéaire moyenne de la surface d'armature est grande par rapport à l'épaisseur du diélectrique. Pour de très petites surfaces de particules, l'influence de l'effet de bord croît et cet effet agit dans le sens d'une augmentation de la capacité. En fait, des petites particules apparaissent relativement agrandies. Pour des particules à géométrie identique ou peu différente, on peut tenir compte de cette influence à l'aide de feuilles-étalons. Avec des diamètres de particules supérieurs à 2,5 mm, pour une feuille de 0,5 mm d'épaisseur, on n'enregistre plus d'influence de l'effet de bord digne d'être mentionnée. Si l'on exige une précision poussée, il faut donc agrandir autant qu'il est possible le document pour que le diamètre des plus petites particules soit de 2 mm environ.

Facteur de forme

Pour des particules de surfaces égales, mais de formes très différentes, il est nécessaire de tenir

compte d'un facteur de forme, qui est dû au changement de l'effet de bord. Ici aussi, il est indiqué de disposer d'images aussi grandes que possible des particules, si l'on désire une grande précision de triage [11]. A propos d'exigences trop poussées en ce qui concerne la précision, il faut cependant rappeler que la reproduction photographique à deux dimensions d'une certaine masse de particules présente intrinsèquement des imprécisions sensibles. En effet, les particules (par exemple de la poudre métallique) déposées sur le support reposent généralement sur leur côté présentant la plus grande surface et engendrent ainsi des écarts importants par rapport au diamètre moyen réel.

Reproductibilité

En répétant plusieurs fois un comptage avec valeur constante de seuil, on enregistre certains écarts dans le résultat de comptage. Elles sont dues aux conditions de réaction du discriminateur; elles comportent une incertitude de quelque 0,5 V. Les impulsions dont la hauteur se situe dans ce domaine d'incertitude sont comptées avec une probabilité de 50 %.

A part cela, on peut affirmer que la reproductibilité des résultats de comptage est très bonne.

Durée d'analyse et manipulation de l'appareil

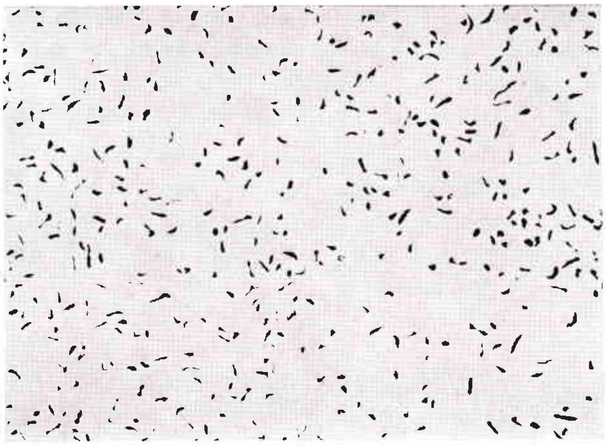
Avec spirale à pas maximum de 0,75 mm, elle permet la détection sûre de toutes les particules dont le diamètre minimum est de quelque 0,8 mm (un cycle complet charge/décharge dure 1½ minute). En utilisant un discriminateur à un canal, et pour les 10 classes de dimensions généralement suffisantes, l'analyse d'un échantillon requiert un quart d'heure. Avec un discriminateur à plusieurs canaux, la durée de l'analyse est ramenée au double de la durée du cycle; avant l'analyse, il est en effet indiqué d'explorer une fois la surface de la feuille avec le curseur mis à la terre; on élimine ainsi d'éventuelles charges statiques. En général, le gain de temps obtenu par l'emploi d'un équipement électronique plus complexe ne sera pas rentable, surtout si l'on considère que les travaux préparatoires – prises de vue et confection de la reproduction spéciale – exigent un temps beaucoup plus considérable. La manipulation de l'appareil est d'une extrême simplicité. On dépose la feuille d'image reportée sur le plateau; elle y est fixée par l'ouverture d'une conduite de vide. Après fermeture du couvercle, toutes les opérations sont automatiques. Il ne reste plus qu'à noter les résultats du comptage pour les différentes catégories dimensionnelles. Ils sont visibles pendant la phase de décharge, soit au minimum 45 s. En utilisant une imprimante, on peut automatiser aussi cette opération.

Sources d'erreurs

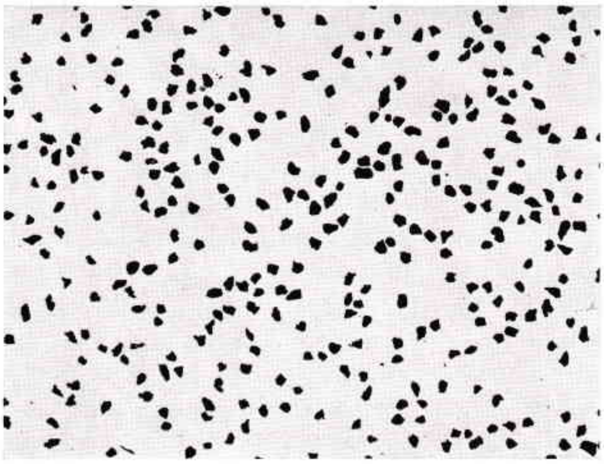
Il faut poser des exigences poussées en ce qui concerne le pouvoir isolant des feuilles utilisées comme supports d'image non seulement du point de vue du volume – cet isolement est élevé chez la plupart des produits polymérisés – mais surtout du point de vue de l'isolement superficiel qui peut être diminué par l'adsorption d'humidité de l'air et fausser les résultats d'analyse. En effet, si une partie de la surface du support présente une conductibilité accrue, une certaine charge s'écoulera de condensateurs d'image déjà chargés vers les armatures voisines. Par le contact répété entre le curseur et des grandes images, les pertes de charge sont compensées chaque fois. Ceci provoque des impulsions de charge complémentaire aux bornes du circuit *RC*; celles-ci simulent la présence de petites particules. D'autre part, quelques condensateurs d'image possèdent une charge préalable à l'instant du contact avec le curseur. Dans le résultat du comptage, ces particules sont classées parmi celles de dimensions inférieures. On y remédie efficacement en utilisant des matériaux peu hygroscopiques. A cet égard, le Téflon (fluorure de carbone de Du Pont) s'est révélé le matériau de loin le plus favorable. Le polystyrène déjà cité a, lui aussi, donné de bons résultats pour autant que les feuilles soient stockées dans un dessiccateur et placées sous flux d'air sec pendant l'analyse. Des dépôts de poussière ou d'impuretés peuvent également provoquer des erreurs de comptage.

Confection des reproductions

Nous l'avons déjà signalé: les reproductions se font par application de méthodes analogues à celles de la technique des circuits imprimés. Comme matériau de base, on n'utilise cependant pas les feuilles plaquées normales, mais des rubans de



a



b

Fig. 6. – Analyses de tamisage

a: poudre d'aluminium
dimension nominale des grains inférieure à 100 μ
(structure en aiguilles)
grossissement 10 ×

b: poudre Raney
dimension nominale des grains inférieure à 100 μ
(structure quasi sphérique)
grossissement 20 ×

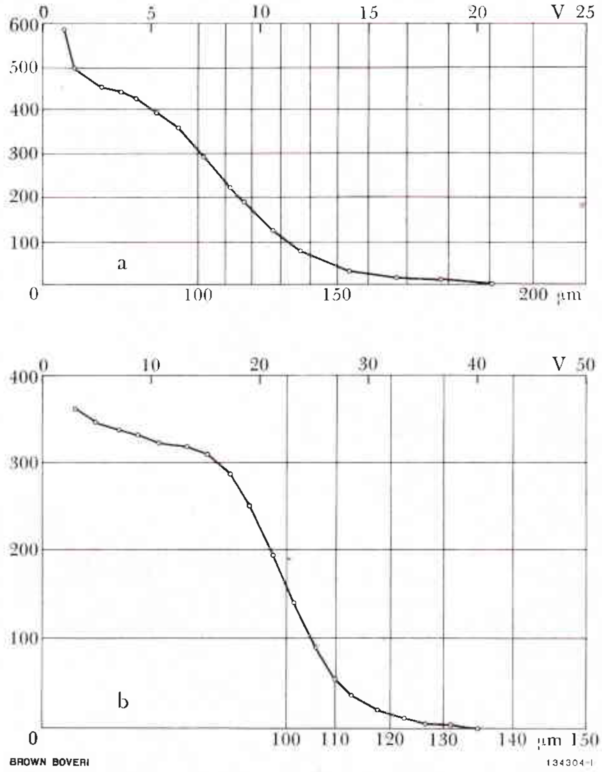


Fig. 7. – Diagrammes de répartition intégrée des échantillons selon figure 6

a: poudre d'aluminium

b: poudre Raney
Abscisse: diamètre moyen des particules
Ordonnée: nombre de particules
Support d'image: polystyrène de 0,5 mm d'épaisseur
Haute tension: 1300 V
Amplification: 1000 ×
Constante de temps de l'intégration: 0,5 μs
Constante de temps de la différentiation: ∞

matières synthétiques, métallisés (avec de l'aluminium p.ex.) sur les deux faces par évaporation sous vide. On enduit la face réservée à l'image d'une émulsion sensible qu'on expose en contact avec le négatif du document illustrant les particules. Le «développement» qui suit élimine l'émulsion aux endroits non exposés, ce qui fait apparaître la couche métallique. Par attaque chimique, on élimine ensuite rapidement la couche appliquée par évaporation. Finalement, on enlève les îlots d'émulsion épargnés par le révélateur pour obtenir une copie électriquement conductrice du document. Pendant l'attaque, on masque le verso métallisé.

On peut aussi appliquer l'émulsion sensible directement sur des feuilles non métallisées et l'exposer à l'aide d'un positif. Par le développement, on élimine les parties non exposées. Ensuite, on recouvre le gabarit obtenu d'une solution colloïdale d'argent, ou par évaporation sous vide. Après élimination du gabarit, on obtient des images reportées. Dans de nombreux cas, il est indiqué de confectionner, par la technique des circuits imprimés normale et attaque au chlorure de fer, un mince gabarit métallique (p.ex. une feuille de cuivre) utilisé ensuite pour la métallisation. On peut appliquer cette méthode lorsqu'il est difficile de confectionner des documents

contrastés des particules (de gouttelettes p.ex.). Le contour contrasté suffit, parce que l'attaque chimique élimine en même temps toute la surface correspondant à la particule. On trouve encore une série d'autres procédés pour la confection d'images conductrices; nous n'en parlerons pas dans le cadre de cet exposé [11]; ils exigent d'ailleurs encore en partie une certaine mise au point.

Le temps requis par la confection des reproductions varie de 10 à 20 minutes selon le procédé et le nombre de tirages. Comparé à la durée de l'analyse, ce temps peut paraître considérable. Mais il est généralement négligeable dans le cadre de l'ensemble des travaux préparatoires.

Exemple d'application

Pour terminer, nous donnons le résultat d'un examen fait avec l'appareil; il avait pour but de déterminer quantitativement la sûreté relative d'analyses par tamisage.

Un premier cas traitait de poudre d'aluminium – à structure en aiguilles – passée par un tamis à mailles de 100 μ. En théorie, l'échantillon de poudre se composait donc de particules d'un diamètre inférieur à 100 μ. Le second cas intéressait un alliage Raney pulvérisé – à structure quasi sphérique – passé par le même tamis. La figure 6 donne un agrandissement des deux poudres.

Comme prévu, la figure 7 révèle, pour la poudre d'aluminium, une part importante de particules dépassant 100 μ, alors que la poudre Raney, plus proche de la forme sphérique idéale, donne une courbe de répartition dimensionnelle avec une décroissance beaucoup plus marquée, résultat de sa teneur très faible en grandes particules.

(*Tr.*) HEINZ ROTH

Bibliographie

[1] W. BATEL: Einführung in die Korngrössenmesstechnik. Edit. Springer, Berlin 1960.

[2] H. NASSENSTEIN: Automatische Zählung und Grössenanalyse mikroskopischer Teilchen. *Chemie-Ingenieur-Technik*, vol. 26 (1954), n° 12, p. 661 à 667.

[3] F. ENDTER et H. GEBAUER: Eine einfache Apparatur für die statistische Auswertung mikroskopischer oder elektronenmikroskopischer Photographien. *Optik*, vol. 13 (1956) n° 3, p. 97 à 101.

[4] B.B. MORGAN: Automatic Particle Counting and Sizing. *Research* (Londres), vol. 10 (1957), p. 271 à 279.

[5] K. DAUMINGER et G. HAGEMANN: *Deutsche Auslegeschrift*, n° 1193097.

[6] G. ZEIDLER: Automatische Zählung und Grössenanalyse von Partikeln. Archiv für tech. Messen, feuille J 071–8 (mars 1964).

[7] H.A. DELL, D.S. HOBBS et M.S. RICHARDS: Ein Gerät zur Zählung mikroskopischer Teilchen und zur Bestimmung ihrer Grössenverteilung. *Philips Technische Rundschau*, vol. 22 (1960), n° 1, p. 1 à 17.

[8] H. NASSENSTEIN: Automatische Grössenanalyse disperser Systeme durch photoelektrische Abtastung. *Chemie-Ingenieur-Technik*, vol. 27 (1955), n° 8/9, p. 535 à 542, et n° 12, p. 787 à 794.

[9] H.P. MANSBERG: Flying Spot Techniques and Application. *Du Mont Instrumental Journal* (1957), n° 3/4.

[10] G. ZEIDLER: Automatische Teilchenzählung. Archiv für tech. Messen, feuille J 071–7 (déc. 1962).

[11] H. ROTH: Verfahren zur automatischen Teilchengrössen-Analyse. Thèse TH Wien 1963.

Mesure de la température du rotor d'ultracentrifugeuse sans contact

541.18.043.3:536.5

Dans cet article, on décrit un dispositif pour la mesure de la température du rotor d'ultracentrifugeuse. Afin de pallier les difficultés de la transmission des valeurs mesurées vers l'extérieur, on a tiré parti du rayonnement infrarouge émis par le rotor pour déterminer sa température. Les détecteurs de rayonnement ne sont pas utilisés pour la mesure directe de la température, comme c'est le cas avec les appareils commercialisés basés sur ce principe. Ils commandent un dispositif de régulation qui permet d'ajuster la température de la tête de mesure à celle du rotor de centrifugeuse. La température étant finalement mesurée dans l'enveloppe de la tête de mesure à l'aide d'un thermomètre à contact. Ainsi, les valeurs mesurées sont indépendantes du facteur d'émission de l'objet. En outre, les résultats de la détermination expérimentale de la précision de mesure sont donnés. Il est procédé, de plus, à l'étude précise de la régulation dont on tire des informations importantes pour la construction du dispositif de mesure de températures.

Présentation du problème

L'ultracentrifugeuse est un appareil de recherches analytiques pour l'étude des hauts polymères, des protéines et des solutions colloïdales. Elle diffère des autres centrifugeuses employées en chimie par le fait qu'elle possède une vitesse de rotation extrêmement élevée (30 000 à 70 000 t./min), par le fait qu'elle ne permet de traiter que de faibles quantités de substance et par le fait qu'on peut observer les préparations au cours du processus de centrifugation à l'aide d'un dispositif optique spécial.

Malgré le fait que le rotor de la centrifugeuse tourne dans une atmosphère d'hydrogène pur sous 20 mm Hg, à cause de sa vitesse élevée, il s'échauffe et doit par conséquent être refroidi. Par suite des exigences formulées, la température des cellules montées dans le rotor, dans un domaine de 0 à 60 °C, doit être maintenue constante à $\pm 0{,}1$ degré près pendant des heures.

C'est pourquoi un problème de détail, important, que l'on doit résoudre lors de la mise au point des ultracentrifugeuses modernes consiste à maintenir constante la température du rotor et en la reproductibilité de celle-ci [1, 2][1].

[1] Nombres entre crochets, voir la bibliographie, p. 99.

L'emploi des sondes usuelles pour la mesure de la température du rotor (thermocouples, thermomètres à résistance de platine, thermistances, etc.) ne peut être envisagé que lorsque le problème difficile de transmission des valeurs mesurées du rotor vers l'extérieur est résolu correctement. Si l'on veut contourner cet obstacle, par l'emploi d'un thermomètre optique du commerce [3, 4], on doit connaître très exactement le facteur d'émission de l'objet pour pouvoir mesurer la température du rotor avec la précision voulue. Comme le facteur d'émission change d'un rotor à l'autre et peut varier également dans le cas du même rotor dans le temps, l'appareil devrait alors être étalonné à chaque mesure. Comme le montre l'article présent, ce problème est résolu en amenant la température de l'enveloppe entourant le détecteur à la température du rotor de la centrifugeuse. Si le système complet (détecteur–enveloppe–objet) est, en ce qui concerne le rayonnement, dans un état d'équilibre, la température de l'objet (rotor) peut être mesurée par un thermomètre à contact dans l'enveloppe de la tête de mesure. Par ce moyen, la valeur mesurée ne dépend pratiquement pas de l'objet.

La méthode employée dans notre laboratoire n'utilise pas un détecteur sensible aux rayons infrarouges pour la mesure directe, ce qui est le cas avec les détecteurs du commerce. Le détecteur indique ici si la température du rotor de la centrifugeuse est égale à celle de l'enveloppe de la tête de mesure. Suivant le signe de l'écart de température, le détecteur doit fournir une tension positive ou négative, proportionnelle à l'écart si possible. Cette tension est amplifiée et utilisée pour la commande d'un dispositif de régulation, permettant de faire varier la température de l'enveloppe de la tête de mesure dans le sens correct.

Dispositif pour la mesure de la température

Le dispositif de mesure représenté à la figure 1 est composé d'une tête de mesure 2, d'un amplificateur 3, d'un régulateur à trois niveaux 4 et d'un thermostat 7.

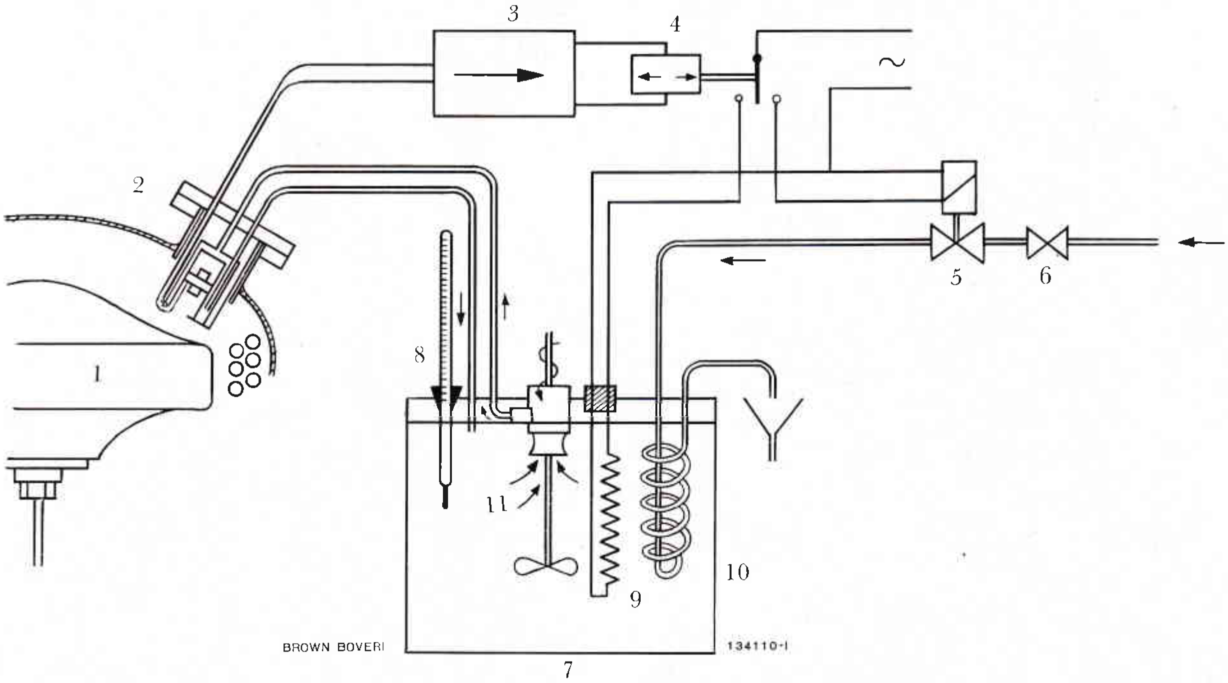


Fig. 1. – Schéma de principe du dispositif de mesure de la température

1 = rotor de l'ultracentrifugeuse
2 = tête de mesure avec couples thermoélectriques
3 = amplificateur
4 = relais bipolaire
5 = électrovalve
6 = valve de réglage
7 = thermostat
8 = thermomètre à mercure étalonné
9 = élément chauffant du thermostat (thermoplongeur)
10 = refroidisseur du thermostat (serpentin refroidisseur)
11 = pompe de circulation avec agitateur

La figure 2 montre la tête de mesure qui est montée sur l'enveloppe qui entoure le rotor 1 de l'ultracentrifugeuse. Pour des raisons qui apparaissent plus loin, lorsqu'on aborde le problème de la régulation, comme détecteur de rayonnement, deux thermopiles de Moll identiques sont utilisées. La figure 3 donne la structure de ces thermopiles. Entre des tiges *d*, montées dans l'enveloppe *a* et isolées d'elle électriquement par une couche de vernis, sont soudés des thermocouples très minces (constantan–manganine). Les thermopiles sont constituées par 16 thermocouples connectés en série.

Une des thermopiles échange de l'énergie rayonnante non seulement avec l'enveloppe *D* de la tête de mesure mais aussi avec le rotor *A* de l'ultracentrifugeuse. Le rayonnement de rotor atteignant les thermocouples de cette thermopile est limité par le diaphragme *E*. La seconde thermopile n'échange de l'énergie rayonnante qu'avec l'enveloppe de la tête de mesure. On a fait le nécessaire pour qu'il y ait un bon contact thermique entre les enveloppes (fig. 3, *a*) des deux thermopiles ainsi qu'entre ces enveloppes et l'enveloppe interne de la tête de mesure.

La tension aux bornes *e* de la thermopile est déterminée par le nombre de thermocouples, par la force électromotrice de ceux-ci et par la différence de température entre les soudures chaudes *b* et les soudures froides *c*. Si les soudures froides des deux thermopiles sont à la même température, la tension à la sortie est proportionnelle à la différence des températures des soudures chaudes des deux thermopiles et ceci parce que les tensions de ces dernières sont en opposition.

La tension de sortie de la tête de mesure est amplifiée dans un indicateur de zéro utilisé comme amplificateur (3 dans fig. 1). Pour les petites tensions d'entrée $|U| < 10\,\mu V$, on obtient ainsi une amplification $V = 20\,000$. La tension amplifiée est indiquée au pupitre de commande de l'ultracentrifugeuse, de sorte que l'on peut à l'aide d'un court-circuiteur et d'un potentiomètre contrôler et régler son zéro. Dans le circuit de sortie de l'amplificateur, un relais électronique bipolaire (4 dans la figure 1) est monté à la place de la résistance en série avec l'appareil indicateur. Les deux sorties du relais sont connectées chacune à un enroulement d'un relais à séquence et

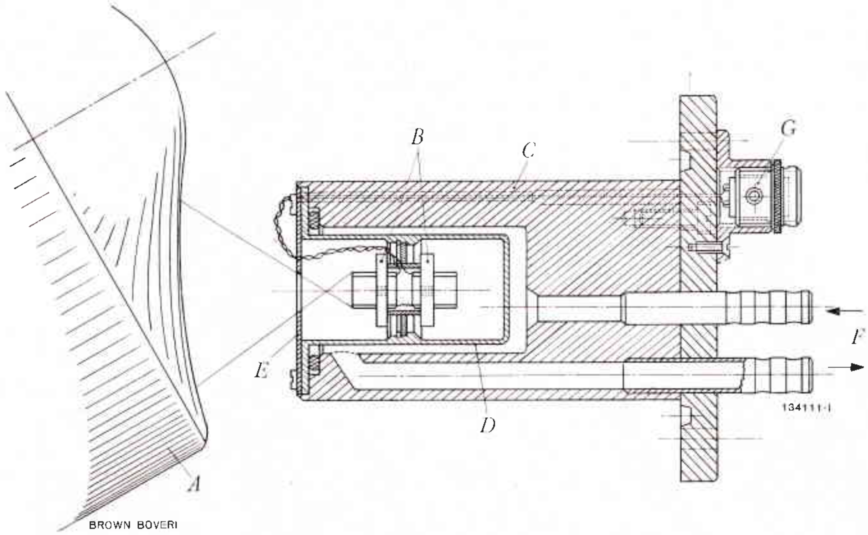


Fig. 2. – Tête du dispositif de mesure de température

A = rotor de l'ultracentrifugeuse
B = thermopiles de Moll
C = enveloppe extérieure de la tête de mesure
D = enveloppe intérieure de la tête de mesure
E = diaphragme
F = liquide pour la régulation de la température
G = prise pour le raccordement de l'amplificateur

équipées d'un dispositif d'extinction de l'arc. Ces relais électromécaniques commandent à leur tour la tension de chauffage 9 du thermostat 7 et la tension de l'électrovalve 5 et par là le refroidissement 10 du thermostat. La tension de chauffage est réglée sur le pupitre suivant la température du rotor à 100 V (chauffage faible) ou aux températures élevées et pour le chauffage du thermostat à 220 V (chauffage fort). Le débit de l'eau de refroidissement peut être réglé par la valve 6. Etant donné que le liquide est mis en circulation par la pompe 11, à travers l'espace compris entre les enveloppes interne et externe de la tête de mesure, la température de l'enveloppe de celle-ci suit la température du thermostat. Si la température de la surface du rotor et celle de l'enveloppe de la tête de mesure sont égales (ce que l'on peut constater par la tension de sortie de l'amplificateur), la valeur absolue correspondante peut être lue à l'aide du thermomètre à mercure 8 étalonné, introduit dans le thermostat.

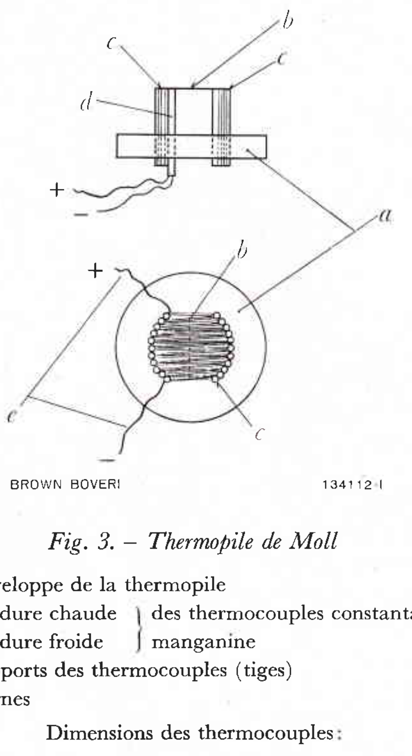


Fig. 3. – Thermopile de Moll

a = enveloppe de la thermopile
b = soudure chaude } des thermocouples constantan-
c = soudure froide } manganine
d = supports des thermocouples (tiges)
e = bornes

Dimensions des thermocouples:

épaisseur	$h = 0{,}01$	mm
largeur	$b = 0{,}5$	mm
longueur	$2x_k \approx 8{,}0$	mm

Principe du système de commande

On obtient en général une régulation stable par l'emploi du relais à trois niveaux précité. L'amplitude des variations de la température du thermostat dépend surtout de la température et des qualités rayonnantes de la surface du rotor, de la sensibilité des thermopiles, de l'amplification et de la tension de mise au travail du relais bipolaire. Afin de pouvoir évaluer cette amplitude, on a mesuré les tensions de mise au travail et de mise au repos du relais bipolaire utilisé. On a trouvé que l'enclenchement et le déclenchement du chauffage avait lieu pour une tension d'entrée de l'amplificateur $U_H = -1{,}9$ µV. La valeur correspondante pour le refroidissement du thermostat était $U_K = +0{,}75$ µV. Si la tension d'entrée se trouve entre ces deux valeurs, il n'y a ni chauffage, ni refroidissement supplémentaire. En connaissant la sensibilité des thermopiles dans le cas d'un dispositif

déterminé, on peut calculer les différences de température entre la surface du rotor et l'enveloppe de la tête de mesure nécessaires, dans divers cas, pour que le chauffage ou le refroidissement soient enclenchés ou déclenchés. Ceci permet de connaître également l'amplitude $\Delta\vartheta$ et l'écart entre la valeur moyenne de l'oscillation de la température du thermostat $\bar{\vartheta} = \frac{1}{2}(\vartheta_{max} + \vartheta_{min})$ et la température à la surface du rotor ϑ_r. Dans le cas du dispositif choisi, par exemple, pour une température de rotor de $\vartheta_r = 20\,°C$ et un facteur d'émission de la surface du rotor $\varepsilon_r = 1$, on obtient une amplitude $\Delta\vartheta = 0{,}12$ degré et un écart moyen de $\bar{\vartheta} - \vartheta_r = -0{,}05$ degré.

Détermination expérimentale de la précision de mesure

Pour déterminer la précision de mesure, la tête de mesure fut montée dans un récipient autant que possible dans les mêmes conditions que celles de l'ultracentrifugeuse dans laquelle elle devait être montée plus tard. La température interne du récipient fut maintenue constante à $\pm 0{,}01$ degré environ à l'aide d'un thermostat, dont la température simulait celle du rotor. Comme la surface interne du récipient était recouverte d'un noir mat, par anodisation, son facteur d'émission était à peu près égal à 1. Afin d'augmenter la précision de mesure, la surface du rotor était également noircie.

La différence de température entre l'objet et le thermostat du dispositif de mesure de la température fut mesurée par la méthode de déviation à l'aide de deux thermocouples cuivre-constantan connectés en opposition.

La différence de potentiel était mesurée à l'aide d'un galvanomètre étalonné et enregistrée par un enregistreur à stylet. Les figures 4 et 5 donnent les écarts de réglage enregistrés pour deux températures d'objet différentes. La commande de régulation du thermostat est superposée à la commande de la température du thermostat qui maintient constante la température du récipient. Ainsi, l'amplitude et l'écart entre la valeur moyenne des oscillations de la température du thermostat $\bar{\vartheta}$ et celle de l'objet pouvaient être déterminés à partir de la sensibilité et de la force électromotrice des thermocouples.

Dans un but de comparaison et de contrôle, on a calculé les mêmes grandeurs à partir des temps de chauffage t_H ou de refroidissement t_K, pendant lesquels le thermostat était chauffé ou refroidi et à partir des variations, dans le temps, de la température du thermostat, obtenues expérimentalement. La figure 6 montre les variations dans le temps de la température du thermostat en fonction de la température d'essai, dans différents cas, et pour l'eau comme liquide. Avec le coefficient $K = d\vartheta/dt$, donné par la figure 6, on obtient pour l'amplitude[2]:

$$\Delta\vartheta = \frac{1}{2}(\vartheta_{max} - \vartheta_{min}) = \begin{cases} \frac{1}{2} \cdot K_H \cdot t_H & \text{pour } K_O < 0 \\ -\frac{1}{2} \cdot K_K \cdot t_K & \text{pour } K_O > 0 \end{cases}$$

L'écart entre la valeur moyenne $\bar{\vartheta}$ et la valeur de consigne ϑ_r peut être calculé à partir de l'amplitude et des tensions de mise au travail mesurées du relais bipolaire:

$$\bar{\vartheta} - \vartheta_r = \frac{U_K + U_H}{U_K - U_H} \cdot \Delta\vartheta = -0{,}43 \cdot \Delta\vartheta$$

[2] Pour les symboles, voir la page 99.

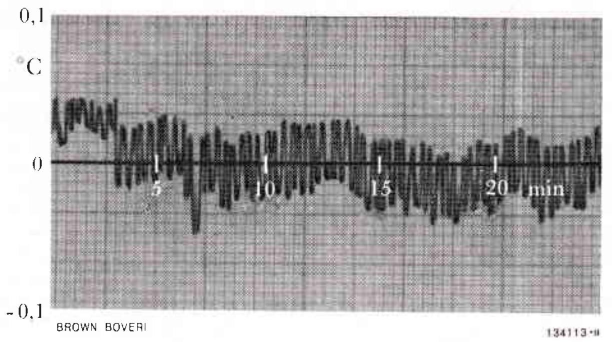


Fig. 4. – Ecart de consigne, exemple 1

Ordonnées: différence de température entre le rotor et le thermostat du dispositif de mesure de température $\vartheta_r - \vartheta$ [degrés]
Abscisses: temps t [min]

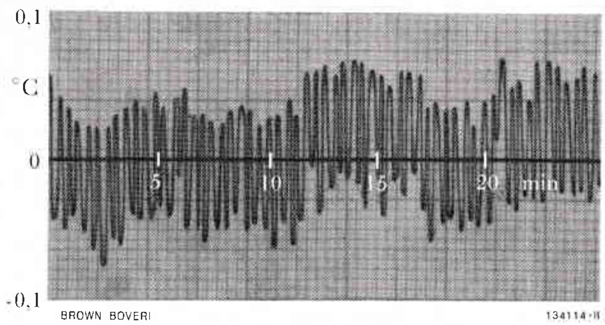


Fig. 5. – Ecart de consigne, exemple 2

Ordonnées: différence de température entre le rotor et le thermostat du dispositif de mesure de température $\vartheta_r - \vartheta$ [degrés]
Abscisses: temps t [min]

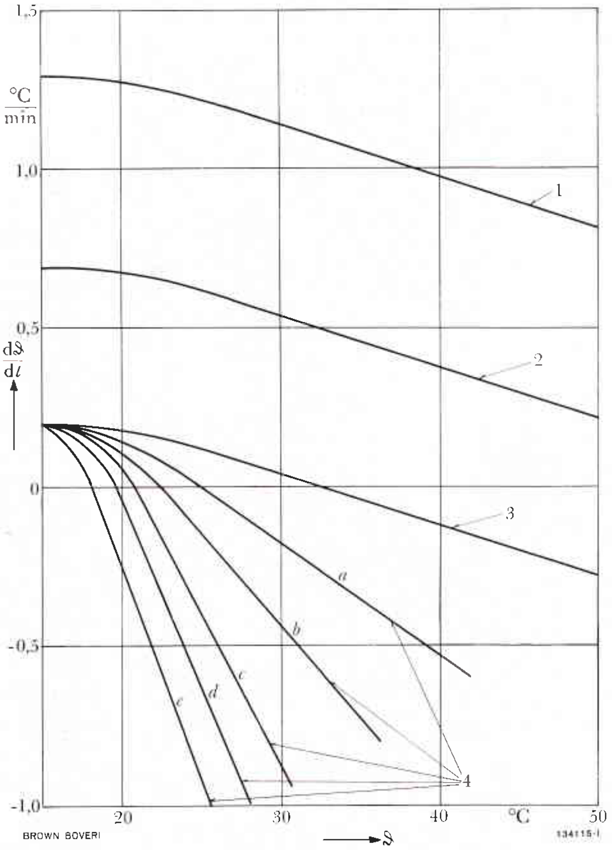


Fig. 6. – Variations de la température du thermostat utilisant de l'eau

1 = chauffage fort, 300 W
2 = chauffage faible, 136 W
3 = sans chauffage ni refroidissement
4 = différents débits d'eau
a: 50, b: 100, c: 200, d: 300, e: 400 cm³/min

Ordonnées: vitesse de variation de température $d\vartheta/dt$ [degrés/min]
Abscisses: température du thermostat ϑ[°C]
Conditions d'essai: température ambiante: 20 °C
température de l'eau de refroidissement: 15 °C

Exemple 1

Valeurs: température de l'objet $\vartheta_r = 20{,}84 \pm 0{,}01$ °C
chauffage faible = 136 W
débit de l'eau de refroidissement = 285 cm³/min
température de l'eau de refroidissement = 15,5 °C
température ambiante = 21,8 °C

Résultats: selon la figure 6:
$K_H = 0{,}68$ degré/min
$K_K = -0{,}12$ degré/min
$K_O = 0{,}18$ degré/min

Valeurs obtenues expérimentalement:
Période d'oscillation $T = 21{,}4$ s
Temps de refroidissement $t_K = 18{,}0$ s

A partir de la figure 4:

	Valeurs mesurées	Valeurs calculées
Amplitude $\Delta\vartheta$	0,02 à 0,025	0,018 degré
Ecart $\bar{\vartheta}-\vartheta$.	±0,01	−0,008 degré

Exemple 2

Valeurs: température de l'objet $\vartheta_r = 35{,}68 \pm 0{,}01$ °C
chauffage faible = 136 W
débit de l'eau de refroidissement = 135 cm³/min
température de l'eau de refroidissement = 14,3 °C
température ambiante = 22,5 °C

Résultats, selon la figure 6:
$K_H = 0{,}45$ degré/min
$K_K = -0{,}90$ degré/min
$K_O = -0{,}05$ degré/min

Valeurs obtenues expérimentalement:
période d'oscillation $T = 24{,}5$ s
temps de chauffage $t_H = 14{,}6$ s

A partir de la figure 5:

	Valeurs mesurées	Valeurs calculées
Amplitude $\Delta\vartheta$	0,04 à 0,05	0,055 degré
Ecart $\bar{\vartheta}-\vartheta_r$	−0,02 à 0	−0,024 degré

Les deux exemples montrent que les variations sont beaucoup plus faibles que celles qui étaient prévues. Ceci est dû au fait que le transfert des signaux de l'amplificateur au relais bipolaire n'a pas lieu sans réaction. Comme ceci n'agit pratiquement que dans le sens des tensions décroissantes, l'emploi du relais à trois niveaux agit dans le sens favorable. A cause de la capacité calorifique du thermostat, relativement grosse, les grandeurs perturbatrices telles que la température ambiante, la variation de la tension de chauffage et les variations de température et de débit de l'eau de refroidissement ont une faible influence sur la précision de mesure.

Calcul de la sensibilité et de la constante de temps des thermopiles

La tension aux bornes des thermopiles se calcule à l'aide de la force électromotrice des thermocouples et du nombre de ceux-ci, ainsi que de la différence de température entre les soudures chaudes et les

soudures froides. La force électromotrice des thermocouples est égale à 40 μV/degré. Le calcul de la différence de température entre les soudures peut se faire au moyen des dimensions des thermocouples (voir fig. 3) et des caractéristiques correspondantes des matériaux. A cet effet, nous considérons un élément de volume d'un thermocouple selon la figure 7. L'origine de l'axe des x coïncide avec la soudure chaude du couple. Il résulte du bilan thermique de l'élément de volume la relation:

$$c \varrho h b \frac{\partial \vartheta_1}{\partial t} = \frac{\partial^2 Q_1}{\partial x \partial t} + \lambda h b \frac{\partial^2 \vartheta_1}{\partial x^2} \qquad (1)$$

Le flux émanant du rotor et rencontrant un élément de surface $b dx$ de la thermopile 1, en supposant que l'élément de surface est noir et que le rotor a un facteur d'émission ε_r, est donné par la relation:

$$\frac{d Q_{r,1}}{dt} = \varepsilon_r \cdot \varphi \cdot \sigma \, (\vartheta_r^4 - \vartheta_1^4) \, b \, dx \qquad (2)$$

Où φ est le rapport du flux émis par le rotor (objet) et intercepté par l'élément de surface au flux total émis par le rotor dans un angle solide de 2 π stéradians. En admettant que la loi de Lambert est valable, on a: $\varphi = \sin^2 \gamma$, où γ est le demi-angle d'ouverture du cône dont l'axe est normal à l'élément de surface et qui est déterminé par la distance entre l'élément de surface et le diaphragme et par le diamètre de celui-ci. Si la distance entre le rotor et la thermopile est grande par rapport aux dimensions de la surface réceptrice de celle-ci, cette relation est à peu près valable pour toute la surface réceptrice.

Si l'on néglige la chaleur transmise directement aux thermocouples par convection et conduction par rapport à celle échangée par rayonnement, pareillement, pour le dispositif simplifié de la figure 8, la chaleur totale s'écoulant dans l'unité de temps et par l'unité de longueur du thermocouple s'exprime par:

$$\frac{\partial^2 Q_1}{\partial x \partial t} = \sigma \cdot b \cdot \qquad (3)$$
$$\cdot \left\{ \varphi \cdot \varepsilon_r (\vartheta_r^4 - \vartheta_1^4) + (1-\varphi) \varepsilon_g (\vartheta_g^4 - \vartheta_1^4) + \varepsilon_k (\vartheta_k^4 - \vartheta_1^4) \right\}$$

A cet effet, le rayonnement émanant de l'enveloppe de la tête de mesure et qui en partie rencontre la partie postérieure de la thermopile est négligé; celle-ci étant en partie cachée par les tiges (supports des thermocouples) qui sont à la température ϑ_k.

Si l'on remplace, dans l'équation (3), $\vartheta_r^4 - \vartheta_1^4$, $\vartheta_g^4 - \vartheta_1^4$ et $\vartheta_k^4 - \vartheta_1^4$, avec une bonne approximation d'ailleurs, par respectivement $\frac{1}{2} (\vartheta_r + \vartheta_1)^3 (\vartheta_r - \vartheta_1)$, $\frac{1}{2} (\vartheta_g + \vartheta_1)^3 (\vartheta_g - \vartheta_1)$ et $\frac{1}{2} (\vartheta_k + \vartheta_1)^3 (\vartheta_k - \vartheta_1)$, on obtient alors:

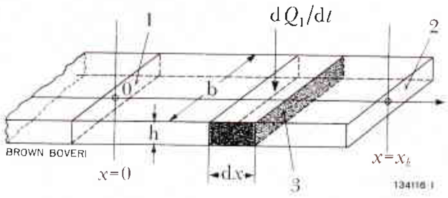


Fig. 7. – Elément de volume d'un thermocouple

1 = soudure chaude du thermocouple
2 = soudure froide du thermocouple
3 = élément de volume

$$\frac{\partial^2 Q_1}{\partial x \partial t} = a_1 b \, (\vartheta_1^* - \vartheta_1) = \qquad (3')$$
$$= b \left\{ a_r (\vartheta_r - \vartheta_1) + a_{g1} (\vartheta_g - \vartheta_1) + a_k (\vartheta_k - \vartheta_1) \right\}$$

Ainsi, les différents coefficients de transmission de la chaleur sont:

$$\left. \begin{aligned} a_r &= \frac{1}{2} \varphi \cdot \varepsilon_r \cdot \sigma (\vartheta_r + \vartheta_1)^3; \\ a_{g1} &= \frac{1}{2} (1-\varphi) \, \varepsilon_g \cdot \sigma (\vartheta_g + \vartheta_1)^3; \\ a_k &= \frac{1}{2} \varepsilon_k \sigma (\vartheta_k + \vartheta_1)^3 \\ \text{et} & \\ a_1 &= a_r + a_{g1} + a_k \end{aligned} \right\} \qquad (4)$$

La température $\vartheta_1^* = \dfrac{a_r \vartheta_r + a_{g1} \vartheta_g + a_k \vartheta_k}{a_1}$ représente la température fictive ambiante de l'élément de surface $b dx$ déterminée par des relations

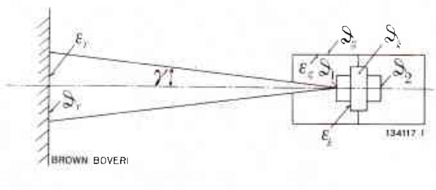


Fig. 8. - Schéma simplifié de la tête de mesure pour le calcul de l'énergie échangée par rayonnement

Avec:

ε_r, ε_g, ε_k = respectivement: facteurs d'émission de la surface du rotor, de l'enveloppe de la tête de mesure et de l'enveloppe du détecteur

ϑ_r, ϑ_1, ϑ_2, ϑ_g, ϑ_k = respectivement: températures de la surface du rotor, de la thermopile 1, de la thermopile 2, de l'enveloppe de la tête de mesure, de l'enveloppe du détecteur

γ = demi-angle d'ouverture du cône de rayonnement

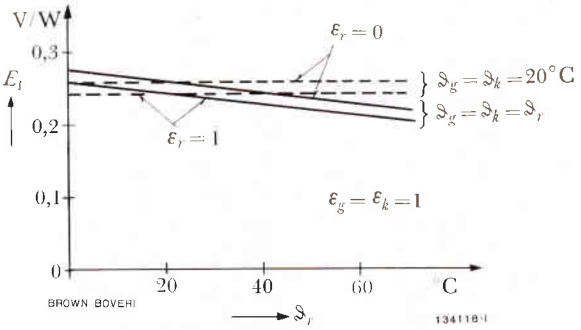


Fig. 9. - Sensibilité de la thermopile

Ordonnées: sensibilité E_1 [V/W]
Abscisses: température du rotor ϑ_r [°C]
Paramètre: facteur d'émission de la surface du rotor ε_r
----- température de l'enveloppe de la tête de mesure et de la thermopile = 20 °C
——— température de l'enveloppe de la tête de mesure et de la thermopile ajustée à la température du rotor

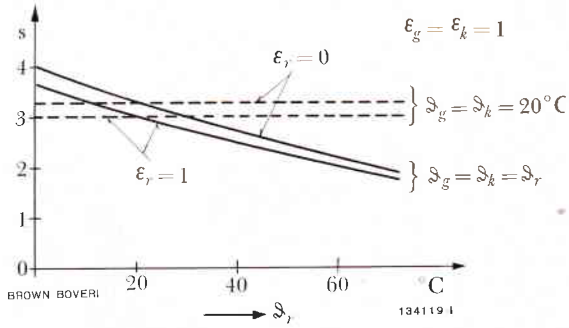


Fig. 10. - La constante de temps de la thermopile

Ordonnées: constante de temps τ_1 [s]
Abscisses: température du rotor ϑ_r [°C]
Paramètre: facteur d'émission de la surface du rotor ε_r
----- température de l'enveloppe de la tête de mesure et de la thermopile = 20 °C
——— température de l'enveloppe de la tête de mesure et de la thermopile ajustée à la température du rotor

d'angle et de facteurs d'émission des différentes parties. On a:

$$c\varrho h \frac{\partial \vartheta_1}{\partial t} = -\alpha_1 (\vartheta_1 - \vartheta_1^*) + \lambda h \frac{\partial^2 \vartheta_1}{\partial x^2} \qquad (5)$$

Le coefficient de transmission de la chaleur α_1 peut être considéré comme constant dans le domaine des températures envisagé ici, ce qui permet de remplacer, dans les équations (4), ϑ_1 par ϑ_k.

La solution de l'équation différentielle (5) avec les conditions aux limites $\vartheta_1 = \vartheta_k$ pour $x = \pm x_k$ et $\frac{d\vartheta_1}{dx} = 0$ pour $x = 0$, donne les différences de températures entre les soudures chaudes et froides des thermocouples:

$$\vartheta_{w1} - \vartheta_k = (\vartheta_1^* - \vartheta_k) \cdot$$
$$\cdot \left\{ 1 - \frac{1}{\cosh\left(\sqrt{\frac{\alpha_1}{\lambda h}} \cdot x_k\right)} - \left(\frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} a_n\right) e^{-\frac{t}{\tau_1}} \right\} \qquad (6)$$

a_0 et a_n sont les coefficients de Fourier et $\tau_1 = \frac{c\varrho h}{\alpha_1}$ est la constante de temps de la thermopile braquée sur l'objet.

Si l'on désigne la sensibilité par la tension aux bornes de la thermopile due au flux de rayonnement émanant du rotor et donné par l'équation (2) (dans laquelle ϑ_1 est remplacé par ϑ_k), on obtient, à l'aide de l'équation (6), la sensibilité de la thermopile 1 dirigée sur l'objet, pour un régime stationnaire:

$$E_1 = \frac{\varkappa}{\alpha_1 \cdot A_1} \left\{ 1 - \frac{1}{\cosh\left(\sqrt{\frac{\alpha_1}{\lambda h}} \cdot x_k\right)} \right\} \qquad (7)$$

Dans le cas du dispositif choisi, avec $\varphi = 0{,}117$, $\varepsilon_g = \varepsilon_k = 1$ et dans le domaine des températures qui nous intéresse, on déduit de cette relation les sensibilités représentées dans la figure 9. La figure 10 donne les constantes de temps de la thermopile, calculées pour le même cas. En diminuant les facteurs d'émission de la tête de mesure et de l'enveloppe du détecteur, on peut augmenter la sensibilité jusqu'à un maximum approximativement égal à 0,36 V/W. Cette diminution, entraînant un fort accroissement de la constante de temps (dans le cas limite: ε_g, $\varepsilon_k \to 0$ et $\varepsilon_r = 1$, on a: $\tau_1 = 50$ s), n'est en général pas souhaitée. Des figures 9 et 10, il résulte que la régulation de la température de l'enveloppe de la tête de mesure entraîne une diminution de la sensibilité aux températures croissantes. D'autre part, par cette mesure, la constante de temps diminue beaucoup aux températures élevées.

La sensibilité E_2 et la constante de temps τ_2 de la thermopile 2, qui n'échange de l'énergie qu'avec l'enveloppe de la tête de mesure, peuvent être calculées de la même façon.

Régulation

La figure 11 montre le schéma fonctionnel du circuit de régulation. Comme le coefficient de transmission de la chaleur relatif au couple eau/enveloppe

de la tête de mesure est, comparé à la capacité calorifique de l'enveloppe, très grand, la chute de température est négligeable, c'est-à-dire $\vartheta_g = \vartheta$. Les réponses harmoniques générales des thermopiles, déduites de l'équation (6), permettent d'obtenir celles de la thermopile 2.

$$F_r = \frac{\vartheta_{w1,r} - \vartheta_k}{\vartheta_r - \vartheta_k} = \frac{\alpha_r}{\alpha_1 (1 + \tau_1 \cdot p)} \cdot \left(1 - \frac{1}{\cosh\left(\sqrt{\frac{\alpha_1}{\lambda h}} \cdot x_k\right)}\right) \quad (8)$$

$$F_{g1} = \frac{\vartheta_{w1,g} - \vartheta_k}{\vartheta - \vartheta_k} = \frac{\alpha_{g1}}{\alpha_1 (1 + \tau_1 \cdot p)} \cdot \left(1 - \frac{1}{\cosh\left(\sqrt{\frac{\alpha_1}{\lambda h}} \cdot x_k\right)}\right) \quad (9)$$

$$F_{g2} = \frac{\vartheta_{w2} - \vartheta_k}{\vartheta - \vartheta_k} = \frac{\alpha_{g2}}{\alpha_2 (1 + \tau_2 \cdot p)} \cdot \left(1 - \frac{1}{\cosh\left(\sqrt{\frac{\alpha_2}{\lambda h}} \cdot x_k\right)}\right) \quad (10)$$

La variation de température de l'enveloppe des thermopiles (soudures froides) est donnée par la constante de temps $\tau_{g,k}$ déterminée par la capacité calorifique de cette enveloppe et la chaleur traversant l'enveloppe de la tête de mesure par unité de temps. Ainsi la réponse harmonique de cet organe est:

$$F_{g,k} = \frac{\vartheta_k - \vartheta_0}{\vartheta - \vartheta_0} = \frac{1}{1 + \tau_{g,k} \cdot p} \quad (11)$$

Pour des faibles écarts de consigne, le thermostat peut être considéré comme un organe de régulation par intégration, à temporisation. Il en est de même pour les grands écarts de consigne si les calculs sont effectués dans le domaine des températures correspondantes, avec une vitesse de variation de température moyenne constante $K = \mathrm{d}\vartheta/\mathrm{d}t$. Le retard, dû à l'éloignement de la tête de mesure du thermostat, peut être négligé si la longueur des conduites employées n'est pas trop grande (supérieure à 2 m). Avec la constante de temps τ du thermostat, on obtient:

$$F_T = \frac{\vartheta - \vartheta_0}{K} = \frac{1}{p\,(1 + \tau \cdot p)} \quad (12)$$

La transmission des signaux, à la sortie de l'amplificateur, ne se faisant pas sans réaction, on ne peut pas donner la réponse harmonique de l'amplificateur $F_V = U^*/U$ par une relation simple. On peut d'ailleurs s'en passer, étant donné que l'on n'en a pas besoin dans le cadre de l'étude développée ici.

On peut directement déduire les réponses harmoniques de la grandeur de référence $w = \vartheta_r - \vartheta_0$ et de la grandeur réglée $x = \vartheta - \vartheta_0$ du schéma fonctionnel, il vient:

$$F_w = \left(\frac{U^*}{\vartheta_r - \vartheta_0}\right)_{x=0} = -\varkappa \cdot F_r \cdot F_V \quad (13)$$

$$F_x = \left(\frac{U^*}{\vartheta - \vartheta_0}\right)_{w=0} = \varkappa \left\{F_r \cdot F_{g,k} - (1 - F_{g,k})\,(F_{g1} - F_{g2})\right\} F_V \quad (14)$$

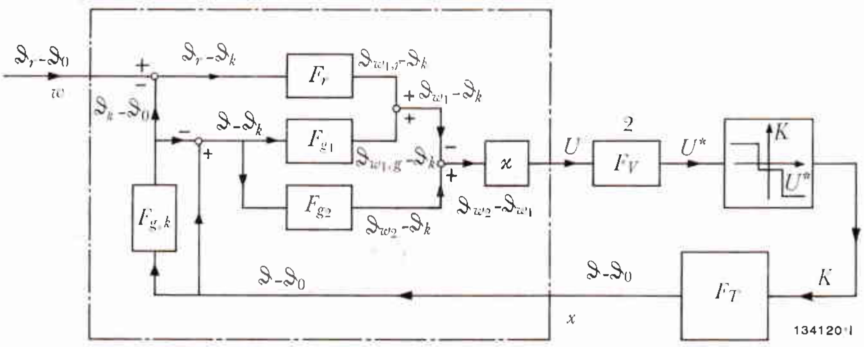


Fig. 11. – Schéma fonctionnel du circuit de régulation

1 = tête de mesure
2 = amplificateur
3 = relais bipolaire
4 = thermostat

F_r = réponse harmonique de la thermopile 1, lorsque $x = 0$
F_{g1} = réponse harmonique de la thermopile 1, lorsque $w = 0$
F_{g2} = réponse harmonique de la thermopile 2
$F_{g,k}$ = réponse harmonique de l'enveloppe des thermopiles
F_V = réponse harmonique de l'amplificateur
F_T = réponse harmonique du thermostat

Pour les autres symboles, voir la liste de la page 99.

Grands écarts de consigne:

Le temps, nécessaire pour amener la température du thermostat de ϑ_0 à ϑ_r, peut se calculer facilement à l'aide des courbes de la figure 6, donnant les variations de la température du thermostat en fonction du temps. Il faut toutefois supposer que le chauffage du thermostat est coupé, lorsque $\vartheta = \vartheta_r$. Ceci n'est cependant le cas que moyennant certaines hypothèses. Les critères, pour que ce premier enclenchement ait lieu pour un écart de consigne $\vartheta - \vartheta_r$ aussi petit que possible, sont étudiés dans ce qui suit.

Si la température ϑ de la surface du rotor est supérieure à celle du thermostat, le chauffage reste enclenché jusqu'à ce que la tension négative à la sortie de l'amplificateur s'abaisse à la valeur $U^* = U_H^*$. Des équations (13) et (14), il résulte:

$$U^* = (\vartheta - \vartheta_0)\, F_x + (\vartheta_r - \vartheta_0)\, F_w \qquad (15)$$

Comme la tension U_H^* doit correspondre à un écart de consigne très petit, en raison des considérations qui suivent, on peut poser $U_H^* = 0$. Avec le rapport des réponses harmoniques $f = (F_{g1} - F_{g2})/F_r$, on obtient, à partir des équations (15) et (11), pour l'écart de consigne au premier enclenchement:

$$\frac{\vartheta - \vartheta_r}{\vartheta_0 - \vartheta_r} = 1 + \frac{F_w}{F_x} = \frac{1+f}{f - \frac{1}{\tau_{g,k} \cdot p}} \qquad (16)$$

La relation entre l'écart de consigne relatif lors du premier enclenchement et le rapport des réponses harmoniques f s'obtient avec l'équation (12); les grandeurs $k = K \cdot \tau_{g,\,k}/(\vartheta_r - \vartheta_0)$ et $\tau/\tau_{g,\,k}$ étant des paramètres.

Si l'on emploie une seule thermopile, on a $F_{g2} = 0$. En introduisant les équations (4), (8) et (9), on obtient, pour le rapport f:

$$f = \frac{a_{g1}}{a_r} = \frac{1-\varphi}{\varphi} \cdot \frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_r} \cdot \frac{(\vartheta_g + \vartheta_1)^3}{(\vartheta_r + \vartheta_1)^3} \qquad (17)$$

Dans le cas du dispositif choisi, avec $\varphi = 0{,}117$, pour $\varepsilon_r = \varepsilon_g$ et $\vartheta_r \approx \vartheta_g$, on obtient $f = 7{,}5$.

Si l'on emploie deux thermopiles identiques, ce qui était supposé jusqu'ici, on a approximativement, avec l'équation (10), la relation:

$$f = \frac{a_{g1} - a_{g2}}{a_r} = \frac{\varepsilon_g}{\varepsilon_r} \cdot \frac{(1-\varphi)\,(\vartheta_g + \vartheta_1)^3 - (\vartheta_g + \vartheta_2)^3}{\varphi\,(\vartheta_r + \vartheta_1)^3} \qquad (18)$$

Pour $\vartheta_1 = \vartheta_2$, et avec les hypothèses précédentes, on obtient $f = -1$.

Prenons par exemple $K = 1{,}2$ degré/min, l'écart de consigne initial $\vartheta_0 - \vartheta_r = -10$ degrés et la constante de temps $\tau_{g,\,k} = 50$ s. On a $k = 0{,}1$. Si l'on n'emploie qu'une seule thermopile, le premier enclenchement a lieu, dans le cas le plus favorable, pour un écart de consigne de $+7{,}8$ degrés. Le temps nécessaire, par conséquent, pour le processus d'oscillation sera beaucoup plus long que le temps de chauffage proprement dit. La constante de temps $\tau_{g,\,k}$, dépendant surtout de la construction de la thermopile, ne peut être réduite que dans des limites restreintes. Ainsi apparaît la raison de l'emploi de deux thermopiles.

Comme le rotor et l'enveloppe de la tête de mesure sont tous les deux noircis mat par oxydation anodique, on peut admettre que leurs facteurs d'émission sont à peu près égaux. Ainsi le rapport des réponses harmoniques f est égal à environ -1, et à l'aide de la figure 12, on peut constater que, indépendamment des paramètres k et $\tau/\tau_{g,\,k}$, il n'y a aucun écart de consigne.

Les réflexions précédentes purent être confirmées par des essais.

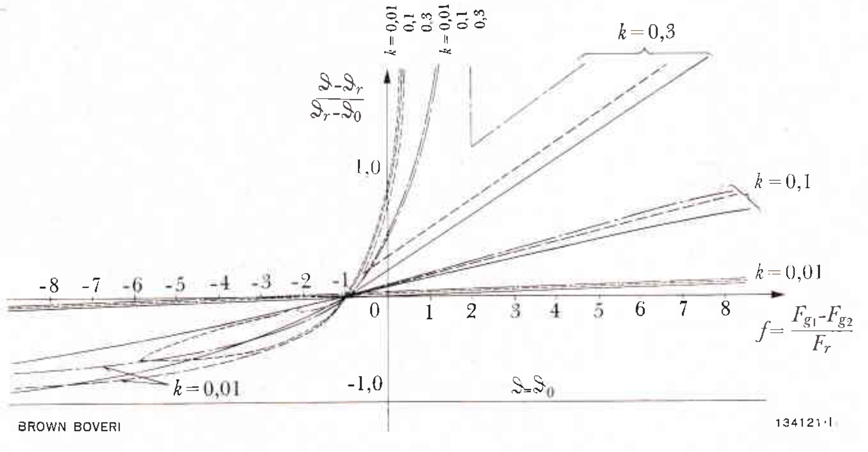


Fig. 12. – Ecart de consigne relatif au premier enclenchement en fonction du rapport des réponses harmoniques f

Ordonnées: écart de consigne relatif $(\vartheta - \vartheta_r)/(\vartheta_r - \vartheta_0)$

Abscisses: rapport des réponses harmoniques $f = (F_{g1} - F_{g2})/F_r$

Paramètre: $k = K \cdot \tau_{g,\,k}/(\vartheta_r - \vartheta_0)$

——— $\tau/\tau_{g,\,k} = 0$

– – – – $\tau/\tau_{g,\,k} = 1$

–·–·–· $\tau/\tau_{g,\,k} = 2$

Pour les autres symboles, voir la liste de la page 99.

Le dispositif de mesure de température, décrit, fut mis au point spécialement pour la mesure de la température du rotor d'une ultracentrifugeuse. Comme cette température ne varie que très lentement, en ce qui concerne la vitesse de réglage, le dispositif de mesure fit seulement l'objet d'exigences très modestes. Ce fut le contraire en ce qui concerne la précision de mesure souhaitée. Les essais de réception effectués par le client ont montré que le dispositif de mesure, monté dans l'installation, répondait également correctement à toutes les exigences posées.

(A.G.) ROLF KÜNG

Symboles utilisés

A	Surface réceptrice des thermopiles
a_0, a_n	Coefficients de Fourier
b	Largeur des thermocouples
c	Chaleur spécifique moyenne du fil des thermocouples
E	Sensibilité de la thermopile
F	Réponse harmonique
f	Rapport des réponses harmoniques: $(F_{g1}-F_{g2})/F_r$
h	Epaisseur des thermocouples
k	$=K\cdot\tau_{g,k}/(\vartheta_r-\vartheta_0)$, paramètre
K	Vitesse de variation de la température, $K=\mathrm{d}\vartheta/\mathrm{d}t$
p	Fréquence complexe
Q	Energie rayonnante
t	Temps
T	Période d'oscillation
U	Tension à l'entrée de l'amplificateur
U^*	Tension à la sortie de l'amplificateur
V	Amplification (gain)
w	Grandeur de référence
x	Grandeur réglée
x_k	Longueur des thermocouples
α	Coefficient de transmission de chaleur
γ	Demi-angle d'ouverture du cône de rayonnement
ε	Facteur d'émission
ϑ	Température en °K (sauf indication contraire)
ϑ^*	Température fictive, définie à la page 96
$\Delta\vartheta$	Amplitude de réglage
$\varkappa$	Force électromotrice de la thermopile
λ	Conductivité thermique moyenne du fil des thermocouples
ϱ	Densité moyenne du fil des thermocouples
σ	Constante de Stefan-Boltzmann
τ	Constante de temps
φ	Rapport d'angles

Indices:

0	Au temps $t=0$
1	Thermopile 1 (braquée sur l'objet)
2	Thermopile 2
g	Enveloppe de la tête de mesure
k	Enveloppe du détecteur
n	Numéro d'ordre
r	Rotor (objet)
w_1, w_2	Soudures chaudes des thermopiles 1 et 2
w	Grandeur de référence
x	Grandeur réglée
H	Chauffage
K	Refroidissement
O	Sans chauffage ni refroidissement
T	Thermostat
V	Amplificateur

Bibliographie

[1] P.G. ECKER, J. BLUM, C.W. HIATT: A Device for the Measurement of Rotor Temperature in the Air-Driven Ultracentrifuge. *Rev. Sci. Instr.*, vol. 20 (1949), n° 11, p. 799 à 801.

[2] D.F. WAUGH, D.A. YPHANTIS: Rotor Temperature Measurement and Control in the Ultracentrifuge. *Rev. Sci. Instr.*, vol. 23 (1952), n° 11, p. 609 à 614.

[3] O. LORENZ: Die Messung niedriger Temperaturen mit Strahlungspyrometern. *Arch. tech. Messen*, feuille ATM V 214–9 (janv. 1959).

[4] H. MÜLLER: Temperatur-Messung durch Messung der Strahlung. *Arch. tech. Messen*, feuille ATM V 214–10 (mai 1961).

L'utilisation de la microsonde dans la recherche industrielle

620.187

Nous décrirons au début la construction et le fonctionnement de la microsonde. Nous montrerons ensuite, sur trois exemples, comment la microsonde a permis de résoudre des problèmes de recherche et de développement: l'examen de composés thermoélectriques d'un acier pour hautes températures utilisé dans les turbines à gaz et l'étude d'une fonte austénitique comportant deux phases.

Introduction

Le développement et la diffusion de la microsonde électronique se font actuellement à un rythme analogue à celui qu'a connu le microscope électronique. Ceci est dû au fait qu'il est nécessaire de disposer de moyens toujours plus perfectionnés pour résoudre les problèmes posés aujourd'hui aux centres de recherche.

La microsonde permet de connaître, qualitativement et quantitativement, la nature des zones microscopiques présentes dans des corps solides. Ceci n'était pas toujours possible par les méthodes plus anciennes. Il n'est souvent pas suffisant de connaître la composition moyenne d'un corps: il faut souvent pouvoir constater des modifications locales de concentration, des ségrégations, etc.

Pour résoudre ce problème, on crée, dans la microsonde, un faisceau fin d'électrons accélérés par une tension comprise entre 5 et 40 kV. Un système de deux lentilles électromagnétiques concentre ce faisceau sur une surface ayant un diamètre de l'ordre de 1 μ. Sous ce bombardement électronique, les atomes constitutifs de la surface émettent un rayonnement X caractéristique. Ce rayonnement est analysé par un ou plusieurs spectromètres et les intensités sont mesurées par des tubes compteurs. En comparant l'intensité émise avec celle d'un échantillon de composition connue, on peut déterminer la composition de l'échantillon. La pénétration du faisceau dans l'échantillon, qui varie selon la tension d'accélération et la nature de l'échantillon, est de l'ordre de quelques microns. Le plus petit volume analysable est donc seulement de quelques μ^3. Comme tous les éléments à partir de l'élément sodium (les éléments plus légers ne sont pas détectés) peuvent être mesurés, la plus petite masse analysable sera de l'ordre de 10^{-11} g. La sensibilité de la détermination et l'exactitude de l'analyse dépendent de la matrice dans laquelle est incorporé l'élément mesuré: en effet, le rayonnement émis par l'élément analysé est plus ou moins absorbé, lors du chemin de retour, par les autres éléments présents. En outre, les autres éléments présents dans la matrice peuvent, sous l'influence du rayonnement X émis par l'élément analysé, émettre à leur tour un rayonnement de fluorescence qui fausse les résultats de l'analyse.

La microsonde ne permet pas seulement l'analyse d'un point. En faisant bouger lentement l'échantillon, on obtient en définitive l'analyse d'une ligne. Les différences de concentration de cet élément le long de cette ligne peuvent être enregistrées. Cette méthode est excellente lorsque l'on étudie par exemple le gradient de concentration causé par la diffusion de deux métaux l'un dans l'autre, comme dans le cas de la préparation de couches protectrices.

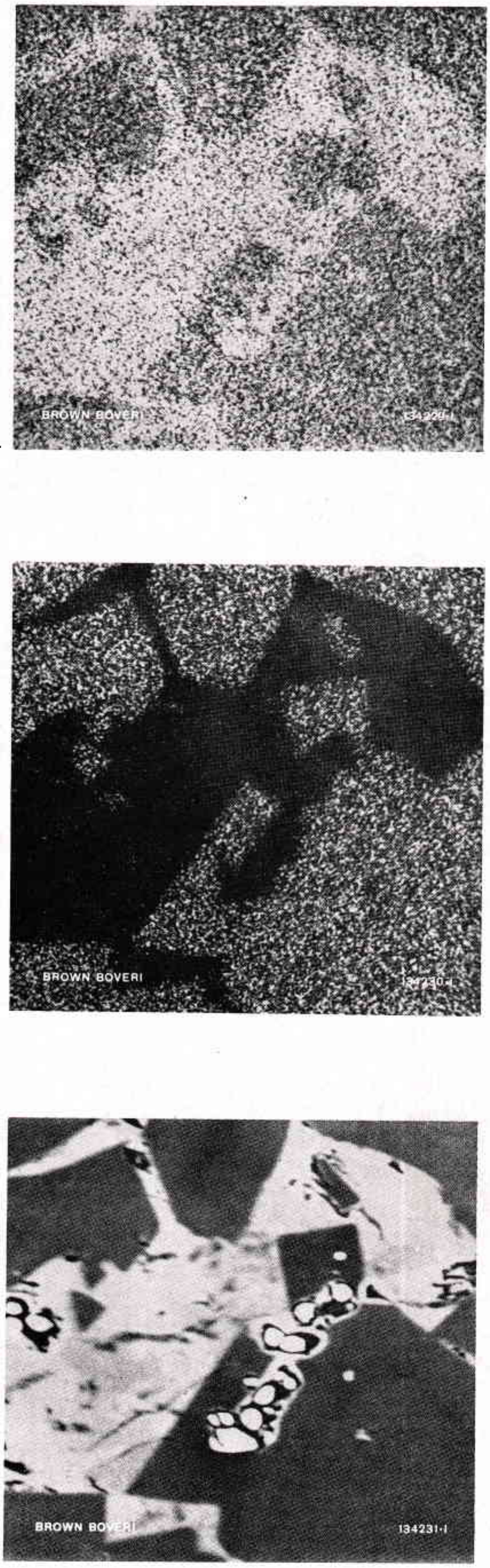
Si l'on désire connaître la répartition de divers éléments sur une surface donnée, on peut faire parcourir ligne par ligne cette surface par le faisceau électronique. On peut étudier ainsi des surfaces allant jusqu'à 300×300 μ. Le spectromètre est réglé sur la raie caractéristique de l'élément à analyser. Le tube compteur, monté dans le spectromètre, module l'intensité d'un tube cathodique synchronisé avec le faisceau électronique. Ce tube cathodique montre alors une image où les points clairs représentent le rayonnement émis par l'élément analysé: on obtient ainsi une image de l'émission X qui représente la répartition spatiale de l'élément envisagé.

Les électrons absorbés par l'objet peuvent, également, être mesurés et, après amplification, moduler un second tube cathodique synchronisé avec le mouvement du faisceau électronique. L'image, représentant l'absorption électronique, est fort semblable à celle qui est obtenue par un microscope optique. Elle reproduit cependant les inhomogénéités présentes sous la surface de l'échantillon, sans qu'il faille faire une attaque. Il faut d'ailleurs, pour augmenter l'exactitude de l'analyse, réduire l'attaque superficielle au minimum (absorption par les irrégularités de la surface).

Applications

Nous allons montrer, au moyen de quelques exemples, l'aide que peut apporter la microsonde pour connaître la nature de matériaux mis au point dans notre usine ou utilisés pour la fabrication de machines.

Depuis un certain temps, nos laboratoires étudient la production de l'énergie thermoélectrique, c'est-à-dire la transformation directe de la chaleur en électricité. D'une part, on construit des générateurs avec des composés thermoélectriques connus, d'autre part on recherche de nouveaux composés ayant un meilleur rendement. Ce sont les éléments du groupe des terres rares combinés avec des éléments penta et hexavalents qui semblent présenter le plus d'intérêt pour cette application. Entre autres, le point de fusion élevé de ces composés permettrait de travailler avec de grandes différences de température entre les soudures froides et chaudes. Nous avons effectué des examens sur l'arséniure de gadolinium dans le but de préparer ce composé sous forme d'un cylindre cristallin. Nous avons introduit, dans un tube de quartz dans lequel le vide a été fait, les deux composants selon la méthode connue du «solid vapor reac-



a b c

Fig. 1. – Images d'émission X et d'absorption électronique de l'alliage semiconducteur $Gd_{0,6}As_{0,4}$

Surface de 200 × 200 μ (grossissement approx. 350 ×).

a: Image de l'émission $Gd_{L\alpha1}$. Les surfaces claires indiquent l'enrichissement en gadolinium.

b: Image de l'émission $As_{K\alpha2}$; les surfaces foncées témoignent de l'absence d'arsenic.

c: Image des électrons absorbés par l'échantillon; cette image correspond en gros à l'image optique.

tion». Entre 800 et 900 °C, le composant volatil, ici l'arsenic, réagit avec le composant solide, ici le gadolinium, et forme le composé cristallin GdAs. Le composé a été broyé dans un moulin à galets, comprimé sous forme de cylindre et fritté. Ensuite, par fusion en zone, on a fabriqué des cylindres cristallins. Il s'est avéré que le GdAs cristallin a un point de fusion supérieur à 2300 °C et qu'il est en conséquence très difficile de l'amener par fusion à l'état désiré. Par contre, nous avons observé que les composés non stoéchiométriques, par exemple $Gd_{0,6}As_{0,4}$, fondent à des températures beaucoup moins élevées. La question était de savoir si dans ce cas il s'agissait d'un composé homogène, ou si différentes phases s'étaient formées. La microsonde s'est montrée très adaptée à l'examen d'un tel problème. L'image d'émission X (fig. 1a) montre la présence d'une phase presque pure de Gd. La comparaison avec un étalon de Gd pur montre que cette phase contient 90 % de Gd. L'autre phase contient selon notre calcul 35 % de As (fig. 1b). La phase riche en Gd se laisse d'ailleurs clairement reconnaître sur l'image représentant l'absorption des électrons (fig. 1c).

Un autre exemple montre qu'il est possible de déterminer avec la microsonde la présence de ségrégations le long d'une ligne. Il s'agit d'ailettes de la première rangée du rotor d'une turbine à gaz qui a montré des corrosions après un service prolongé à 750 °C. Ces traces de corrosion se présentent sous forme de ravins radiaux.

Ces ailettes sont en acier austénitique, résistant à chaud, contenant environ 20 % de chrome, 20 % de nickel et 10 % de cobalt (fig. 2). On reconnaît, sur l'image d'une coupe de cette ailette, des zones de ségrégation marquées, c'est-à-dire des zones où la composition a varié (fig. 3). L'examen de la structure de ces zones montre la présence d'aiguilles martensitiques, en opposition avec la structure purement austénitique du reste de l'ailette. On a effectué alors, avec la microsonde, une analyse de l'échantillon le long de la ligne *A–B* de la figure 3, ligne marquée à ses extrémités par les marques laissées par une mesure de microdureté. Dans la zone ségrégée, on mesure une forte diminution de la teneur en nickel et en chrome. L'acier est, à cet endroit, beaucoup moins allié (seulement environ 10 % Ni et 10 % Cr) que dans le reste de l'ailette, et en conséquence moins résistant à la corrosion à haute température. L'analyse exacte de cette zone a permis de mieux comprendre les causes de cette ségrégation. Il a été possible de prendre des mesures permettant de remédier à cet état de choses indésirable.

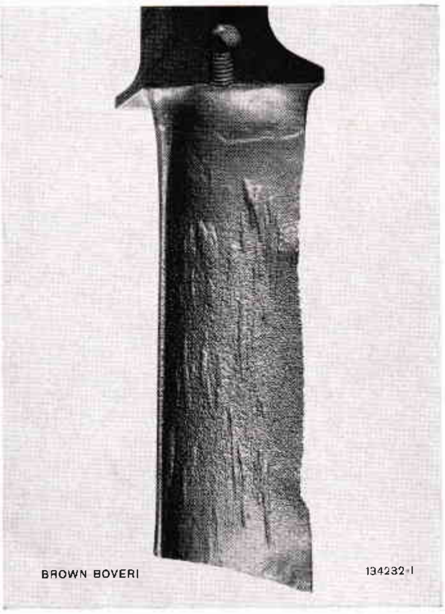


Fig. 2. – Aspect typique de la corrosion sur une ailette de turbine

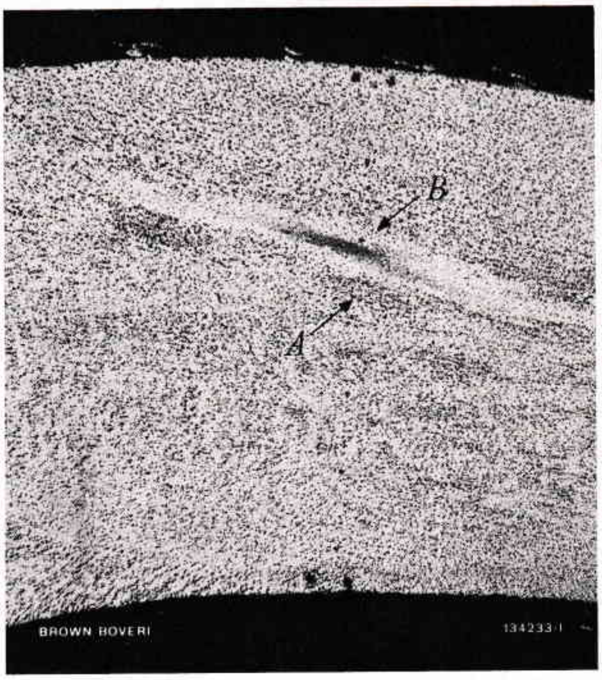


Fig. 3. – Zone de ségrégation A–B dans la coupe au travers d'une ailette

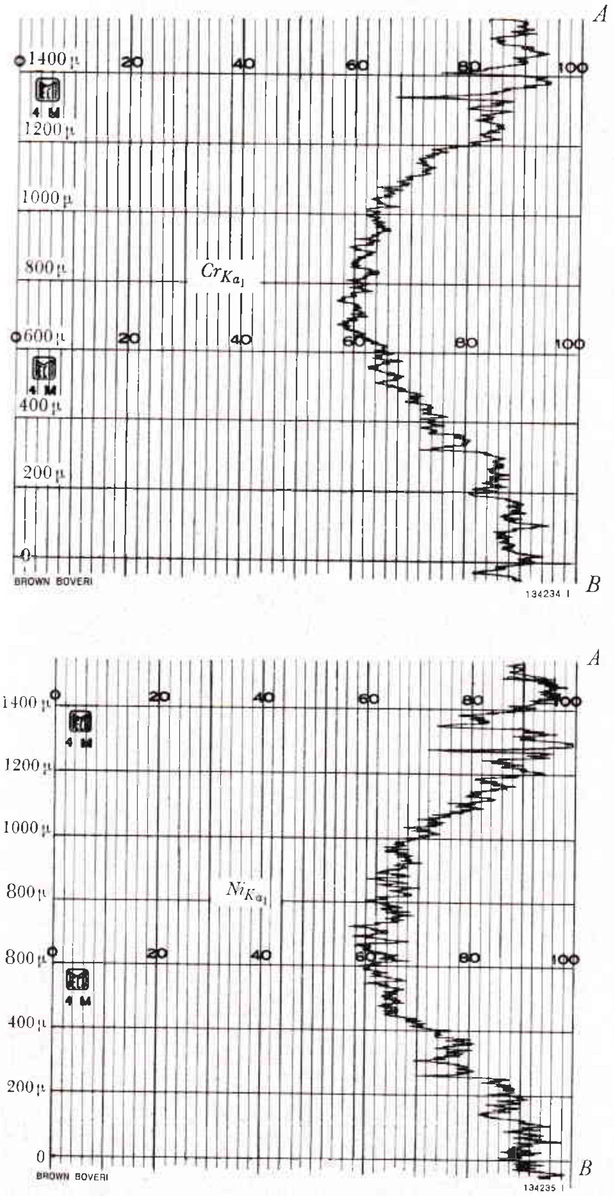


Fig. 4. – Diminution de la teneur en chrome et en nickel dans la zone de ségrégation (A–B dans la figure 3)

Abscisses: nombre d'impulsions/s
Ordonnées: ligne *A–B*

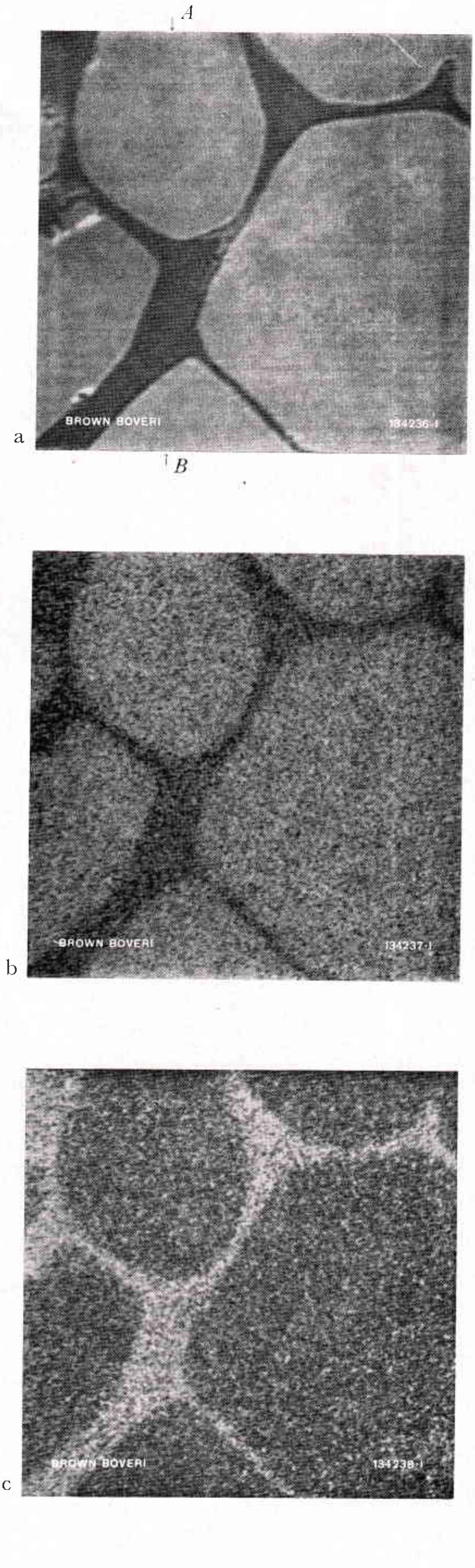


Fig. 5. – Image d'absorption d'électrons et d'émission X représentant des îlots ferritiques dans une fonte austénitique

Surface de 100 × 100 µ (grossissement approx. 700 ×).

a: Image d'absorption d'électrons.

b: Image de l'émission $Ni_{K\alpha 1}$; les zones sombres correspondent à un appauvrissement en nickel.

c: Image de l'émission $Cr_{K\alpha 1}$; les zones claires correspondent à un enrichissement en chrome.

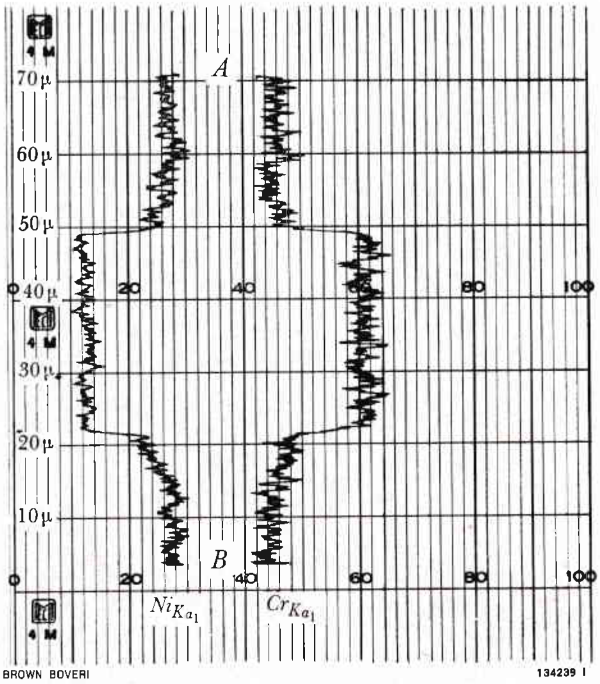


Fig. 6. – Variation de la teneur en nickel et en chrome le long de la ligne A-B (fig. 5a)

Abscisses: nombre d'impulsions/s
Ordonnées: ligne *A–B*

L'emploi de la microsonde est particulièrement indiqué pour l'étude de la structure des alliages biphasiques, par exemple les aciers résistant à chaud. Pour avoir une soudabilité satisfaisante, on s'arrange pour que lors de la solidification d'une fonte austénitique il reste une certaine quantité de ferrite. Ces îlots ferritiques se transforment lentement à température élevée (par exemple en service) en austénite et en phase sigma très fragile. Il est très intéressant de connaître les teneurs en nickel et en chrome de ces îlots ferritiques. Avant l'introduction de la microsonde, on effectuait cette analyse en dissolvant sélectivement une des phases, ce qui présente des difficultés, les phases ne se laissant isoler ainsi que fort malaisément. Par contre, cette analyse ne présente pas de difficultés avec la microsonde et peut être faite rapidement et élégamment.

L'exemple suivant concerne une fonte austéno-ferritique ayant une composition moyenne suivante: 20 % de chrome, 9 % de nickel et 0,8 % de molybdène, de tungstène et de vanadium. La figure 5a montre l'image d'absorption électronique de ces îlots ferritiques. L'image d'émission X (fig. 5b) montre clairement l'appauvrissement en nickel de la phase ferritique (zones sombres), où l'on voit également un enrichissement en chrome (fig. 5c). Ces résultats sont confirmés par l'analyse quantitative de l'échantillon le long de la ligne *A–B* de la figure 5a. L'intensité des rayons X émis est mesurée, amplifiée et enregistrée. La figure 6 montre les concentrations de chrome et de nickel trouvées le long de la ligne *A–B*. En comparant ces valeurs à celles de témoins en nickel ou en chrome pur, on constate que la concentration du nickel monte à 10,5 % dans l'austénite et diminue jusqu'à environ 4 % dans la phase ferritique. Le chrome atteint 19 % dans l'austénite, et 25,5 % dans la ferrite. On peut ainsi également déterminer la répartition des autres éléments entre les diverses phases et étudier l'influence des différents éléments sur la formation d'une phase sigma.

Comme le montrent les exemples donnés plus haut, la microsonde est un outil précieux tant pour résoudre les problèmes techniques complexes que pour poursuivre des recherches difficiles. La microsonde est devenue, comme le microscope électronique, une aide indispensable lorsque l'on désire étudier des domaines très petits.

(T.S.)

GUY FABER, WALTER HUGI et MAX KÖNIGER

Analyse par activation et ses applications

543.53

La méthode d'analyse par activation a trouvé, au cours des dernières années, de nombreuses applications dans la recherche et dans la technique et est employée dans divers domaines, tels que la métallurgie, la chimie, l'électronique, la géologie, la biologie, la recherche de criminels et l'archéologie. Elle permet l'analyse qualitative et quantitative de nombreux éléments dans des cas où celle-ci serait à peine réalisable par d'autres méthodes, surtout lorsqu'il s'agit de traces. L'identification d'un élément se fait par la détection de radioisotopes, produits par une réaction nucléaire. La méthode d'analyse par activation est décrite en détail dans un grand nombre d'articles de la littérature spécialisée [1, 2, 3, 4, 5][1]. L'article suivant décrit le principe de cette méthode et donne quelques exemples portant sur des travaux effectués dans notre laboratoire central [6 et 7].

Principe de l'analyse par activation

La présence des éléments peut être mise en évidence par la mesure des radiations émises par l'un de leurs isotopes radioactifs. Ceux-ci doivent être produits artificiellement dans l'élément. Cette activation a lieu en général en irradiant l'échantillon dans un réacteur nucléaire. De plus, de petits générateurs de neutrons sont disponibles; on peut les utiliser dans son propre laboratoire pour activer des échantillons. Comme le flux de neutrons utile d'un générateur ($\sim 10^9$ à 10^{11} n/cm$^2 \cdot$ s) est beaucoup plus petit que celui d'un réacteur (10^{13} à 10^{14} n/cm$^2 \cdot$ s), la limite de détection des éléments est plus petite; cependant, certains éléments tels que l'azote, l'oxygène, le bore ayant une période de radioactivité très courte, peuvent être détectés, même lorsqu'ils ne forment que quelques millionièmes de l'échantillon, ce qui est impossible avec les réacteurs nucléaires. L'analyse par activation se fait contrairement à toutes les méthodes d'analyse spectroscopiques, en deux étapes: production d'isotopes radioactifs, mesure du rayonnement et son interprétation.

[1] Nombres entre crochets, voir la bibliographie, p. 113.

Production d'isotopes par irradiation

La plupart des éléments naturels se composent de différents isotopes. Ceux-ci ne se distinguent pas chimiquement; ils ne diffèrent que par leurs masses. Le carbone existe par exemple avec les masses 12, 13 et 14. Les proportions des différents isotopes composant un élément naturel sont constantes.

Afin d'induire une activité dans le noyau même d'un atome, il faut produire une réaction nucléaire dans le noyau (transmutation). Une telle réaction a lieu lorsque le noyau est bombardé par des particules élémentaires. A cet effet, on peut utiliser des particules chargées comme des protons ou des particules neutres comme des neutrons. On utilise le plus souvent les neutrons qui se trouvent en grands nombres dans les piles atomiques. Une réaction nucléaire est représentée comme une réaction chimique par une notation spéciale. La réaction suivante peut avoir lieu par exemple quand on bombarde un atome de phosphore de masse 31 (P^{31}) avec des neutrons (n):

$$P^{31}\ (n, \gamma)\ P^{32}$$

Lors de la réaction, il y a émission d'un quantum γ et la création d'un isotope de phosphore radioactif de masse 32 (P^{32}) dont la radioactivité peut servir à la détection de P^{31} et par conséquent de P.

Mesure du rayonnement et interprétation

Les isotopes produits par la réaction nucléaire sont souvent radioactifs et peuvent être détectés, grâce à leur rayonnement caractéristique. Ainsi les corps à analyser peuvent être identifiés par la radioactivité des isotopes créés. L'isotope activé dans le réacteur par l'absorption d'un neutron est pratiquement toujours instable et se désintègre en émettant des électrons (rayons β) et des rayons γ (rayonne-

ment électromagnétique de très courte longueur d'onde; celle-ci se calculant à partir de l'énergie quantique des rayons).

Lors de l'émission d'une particule β par le noyau, un neutron est transformé en un proton et il se produit l'isotope d'un élément qui a un numéro atomique plus élevé (de $Z \rightarrow Z+1$). Cet isotope est souvent instable et émet son excès d'énergie sous forme d'un quantum γ pour atteindre son état fondamental. L'émission de ce quantum γ caractéristique sert à la détection qualitative de l'isotope et, par voie de conséquence, à l'identification de l'élément. Le nombre de désintégrations radioactives par unité de temps est utilisé dans l'analyse quantitative. La figure 1 représente schématiquement le processus d'excitation par neutrons et la désintégration radioactive subséquente. Dans ce schéma, les niveaux d'énergie de chaque noyau sont représentés par des lignes horizontales superposées. Les noyaux initiaux et les noyaux produits par la désintégration sont indiqués, suivant leurs numéros atomiques, à côté des lignes horizontales. Les différentes possibilités de désintégration avec émission de rayons β et γ sont également représentées.

Les désintégrations radioactives ont lieu spontanément et correspondent à un processus statistique. Le nombre de noyaux désintégrés par seconde d'un élément déterminé est directement proportionnel au nombre N de noyaux qui ne sont pas encore désintégrés.

La radioactivité $A = -\mathrm{d}N/\mathrm{d}t = \lambda N$ (nombre de désintégrations par unité de temps), où λ est la constante radioactive, caractéristique d'un isotope. On obtient par intégration et en remplaçant A par λN:

$$A = A_0\, e^{-\lambda t}$$

où $A = \lambda N$ est l'activité après un temps t et A_0, l'activité au temps $t = 0$.

La période de radioactivité $t_{1/2} = \dfrac{0{,}693}{\lambda}$ est le temps nécessaire pour que la radioactivité initiale d'un isotope diminue de moitié. Comme on le voit sur la figure 2, la période $t_{1/2}$ peut se calculer à l'aide de la fonction $\log A = f(t)$.

Pour l'identification des radioisotopes, on mesure principalement l'énergie des rayons γ émis, et, ceci parce que la spectrométrie γ est plus pratique et aussi plus perfectionnée que la mesure des rayons β. De plus, la période de radioactivité peut servir à l'identification d'un isotope déterminé.

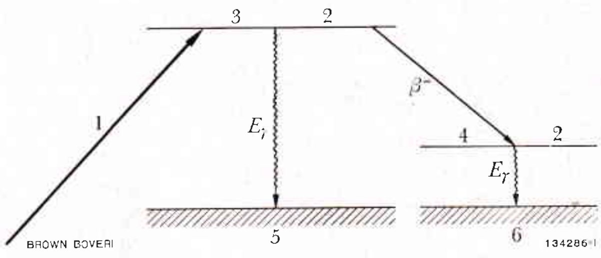


Fig. 1. – Schéma de l'activation par neutrons et de désintégration radioactive d'un isotope

1 = activation par neutrons
2 = état excité
3 = élément Z
4 = élément $Z+1$
5 = état fondamental de l'élément Z
6 = état fondamental de l'élément $Z+1$

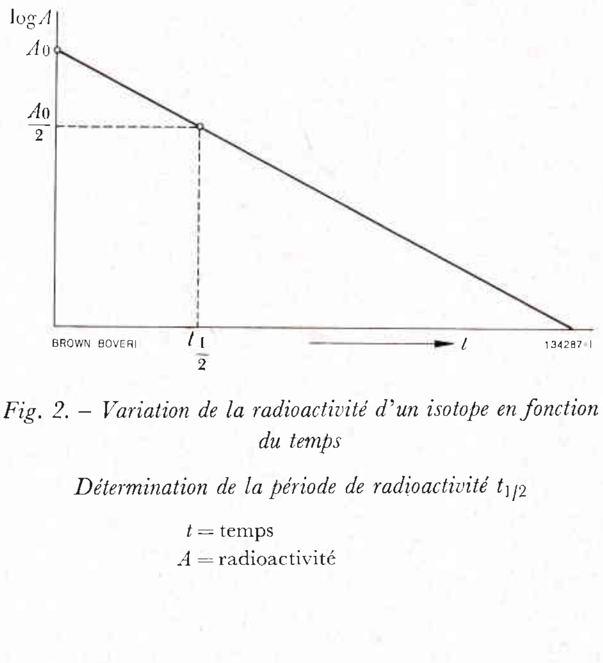


Fig. 2. – Variation de la radioactivité d'un isotope en fonction du temps

Détermination de la période de radioactivité $t_{1/2}$

t = temps
A = radioactivité

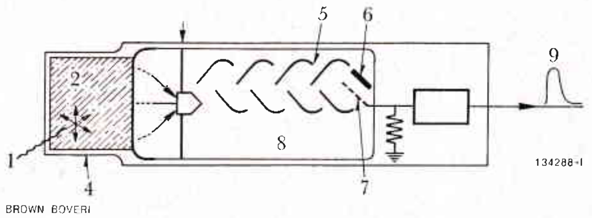


Fig. 3. – Principe d'un compteur à scintillations

1 = quantum γ
2 = cristal
3 = photocathode
4 = enveloppe de protection
5 = dynode
6 = dynode terminale
7 = anode
8 = multiplicateur d'électrons
9 = impulsion de sortie

La spectrométrie γ

a. Le détecteur

La figure 3 montre une sonde de mesure pour rayons γ composé d'un cristal d'iodure de sodium et d'un photomultiplicateur avec couplage cathodique. L'énergie d'un photon γ incident est transformée par une série de processus secondaires, dans le cristal même, en quanta de lumière. Ces derniers arrachent à la photocathode des électrons qui, amplifiés dans le multiplicateur, déterminent à la sortie une impulsion de courant. La hauteur de cette impulsion est proportionnelle à l'énergie cédée par le photon γ incident. Ces impulsions sont ensuite amplifiées et assorties dans le spectromètre γ suivant leur grandeur et enregistrées. C'est ainsi qu'on obtient un spectre γ.

b. Le spectromètre et le spectre γ

L'analyse de la hauteur des impulsions est effectuée à l'aide d'un appareil électronique. Lors du relevé d'un spectre, chaque impulsion est envoyée dans le canal d'une mémoire correspondant à sa hauteur. Le temps nécessaire pour le relevé d'un spectre dépend de la radioactivité de l'échantillon, autrement dit les échantillons de faible radioactivité demandent des temps de mesure plus longs. Après la prise en mémoire du spectre, celui-ci peut être porté linéairement ou logarithmiquement sur l'écran d'un oscilloscope, sorti sur un enregistreur, ou sous forme de chiffres par une imprimante automatique ou sur une bande perforée.

Les photons γ peuvent communiquer leur énergie entièrement ou partiellement au cristal. Par l'effet photoélectrique, toute l'énergie est communiquée au cristal et par suite le spectre γ ne comporte qu'une raie. Dans le cas de l'effet Compton, seulement une partie de l'énergie est communiquée au cristal et on obtient une répartition continue dans le spectre. Ce spectre continu se présente toujours à une énergie plus petite que la raie due à l'effet photoélectrique, car la hauteur des impulsions y est plus petite. La figure 4 montre un spectre complexe comprenant les deux raies de 1,17 et 1,33 MeV de l'isotope de cobalte Co^{60}, une raie de 0,66 MeV de l'isotope de cæsium Cs^{137} et une raie de 0,240 MeV de l'isotope de thorium Th^{228}. L'abscisse et l'ordonnée correspondent respectivement à l'énergie et à l'intensité des rayons γ. On voit sur la figure 4 que le spectre de raies correspondant à un quantum γ masque toujours le spectre continu correspondant à l'effet Compton de photons γ ayant une énergie plus élevée.

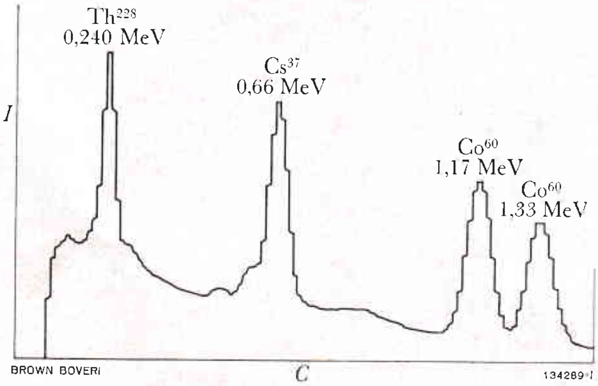


Fig. 4. – Spectre complet d'un mélange d'isotopes: Th^{228}, Cs^{137} *et* Co^{60}

I = nombre d'impulsions
C = canal

La transformation d'un quantum γ en une impulsion enregistrée en tant que raie due à l'effet photoélectrique a lieu au cours d'une série de processus à caractère statistique. La raie fine réelle à laquelle on est en droit de s'attendre apparaît élargie. Cet élargissement dépend de la qualité de l'appareil utilisé. Il en résulte que l'on ne peut observer qu'un nombre restreint de raies séparées. Afin de pouvoir les différencier, il faut que les deux raies aient une différence d'énergie bien définie. Autrement dit, il n'est pas possible d'identifier un nombre illimité d'éléments dans un échantillon. Les spectres complexes doivent être simplifiés par séparation radiochimiques ou par une autre méthode.

c. Processus d'analyse par activation

Comme, il a été déjà mentionné, on détermine le nombre d'atomes radioactifs N d'un isotope déterminé par la mesure de la radioactivité. Il y a entre la radioactivité mesurée $-\mathrm{d}N/\mathrm{d}t$, le nombre d'atomes radioactifs N et le nombre total N_T d'un élément présent, dans l'échantillon, la relation connue:

$$-\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = A = f(\Phi, \sigma, f, t_B, t, \lambda, N_T)$$

où:

$A = -\mathrm{d}N/\mathrm{d}t$ = radioactivité mesurée (nombre de désintégrations par seconde)

Φ = flux de neutrons au point où l'échantillon a été irradié (neutrons par cm² et par seconde)

σ = section efficace pour la réaction en question de l'isotope (cm²). Cette valeur est mesurée empiriquement.

f = teneur isotopique, s'il s'agit d'un élément composé
t_B = durée d'irradiation (s)
t = temps écoulé entre la fin de l'irradiation et la mesure de l'activité (s)
λ = constante radioactive de l'isotope en question (s^{-1})
N_T = nombre d'atomes de l'élément devant être identifié.

En principe, on peut déterminer N_T, car toutes les constantes sont connues et $-dN/dt$ est mesurable. Mais, dans la pratique, on agit comme suit: on irradie sous les mêmes conditions l'échantillon et une quantité pesée avec précision de l'élément en question et on mesure ensuite leur activité. Ainsi les paramètres donnés sont superflus, et la quantité de l'élément à identifier est donnée par la relation suivante:

$$\text{Poids}_{(\text{échantillon})} = \frac{A_{(\text{échantillon})}}{A_{(\text{référence})}} \cdot \text{Poids}_{(\text{référence})}$$

On peut remplacer A par la radioactivité mesurée de la fraction isolée par voie chimique, ou par la hauteur ou la surface d'une raie, si celle-ci n'est pas masquée par les raies d'autres éléments. Comme en général lors d'irradiation, plusieurs éléments sont toujours activés en même temps et que par suite apparaissent sur le spectre de nombreuses raies indésirables, il faut procéder de la façon suivante:

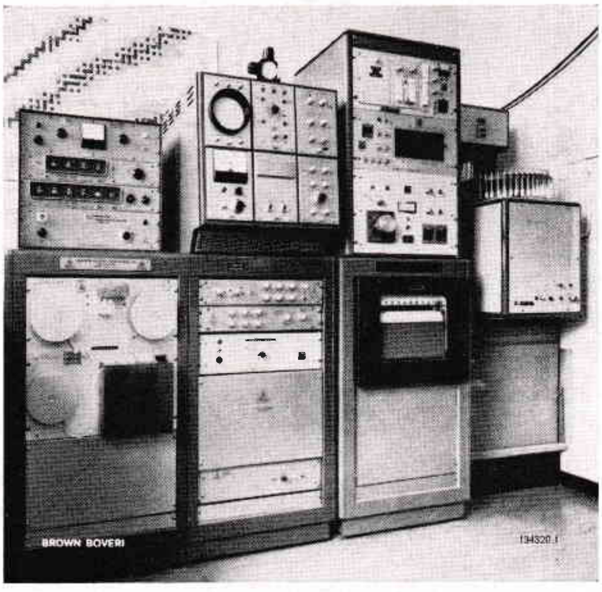


Fig. 5. – Spectromètre γ et appareillage auxiliaire

1. Utilisation de la période de radioactivité

Comme les isotopes radioactifs se différencient par leur période, on peut utiliser cette propriété pour simplifier les spectres complexes provenant de plusieurs isotopes. En enregistrant le spectre complet à intervalles de temps différents, les isotopes à courte période diminuent et les raies correspondantes du spectre disparaissent, ce qui conduit à une grande simplification du spectre complet.

2. La technique de soustraction des spectres

On soustrait électroniquement, successivement, les spectres d'éléments purs connus avec précision d'un spectre inconnu comprenant les raies spectrales de plusieurs éléments. On décompose ainsi le spectre inconnu en une série de spectres connus. A cet effet, on utilise les spectres de référence pris en mémoire sur bandes perforées.

3. Séparation radiochimique

Après avoir été irradié, l'échantillon est dissous, les éléments devant être identifiés sont ajoutés en petites quantités, ceux-ci servant d'entraîneurs aux éléments radioactifs. Ces éléments n'étant pas radioactifs, la quantité des éléments actifs reste inchangée. Les séparations chimiques courantes, au cours desquelles les atomes radioactifs sont entraînés par les atomes non actifs, peuvent ensuite être effectuées. Finalement, l'activité de l'isotope recherché est déterminée dans les différentes fractions séparées.

La figure 5 montre le spectromètre γ, avec ses accessoires, utilisé dans notre laboratoire central. On voit, en bas et à gauche, le système de bande perforée pour entrée et sortie et à droite le passeur d'échantillon automatique pour 30 échantillons. Au-dessus de l'enregistreur, on reconnaît l'unité de programmation de l'appareil, le système de sources de référence et le bloc pour la stabilisation de tension et d'amplification. Au milieu, on voit l'analyseur et le système de traitement de l'information correspondant.

Applications de l'analyse par activation

Détermination de degré de pureté des matériaux semi-conducteurs

Dans la technique moderne, l'identification des traces d'éléments qui sont présentes en tant qu'impuretés dans certains matériaux prend de plus en

plus d'importance; les impuretés jouent un rôle très important par exemple dans les propriétés des semi-conducteurs. Des plus faibles quantités d'impuretés (de l'ordre de grandeur de 10^{12} atomes/cm^3) peuvent introduire des niveaux d'énergie nouveaux et détériorer grandement les caractéristiques du semi-conducteur. D'autre part, l'adjonction contrôlée de quantités déterminées d'atomes d'impureté peut beaucoup améliorer les propriétés électriques et conduire à de nouveaux dispositifs électroniques intéressants. Ceci est également le cas pour le laser et le maser. Des ions de chrome dans l'oxyde d'aluminium par exemple peuvent influencer fortement l'amplification de la lumière des lasers à rubis. Dans les tubes à vide, le travail de sortie des cathodes thermioniques peut être fortement influencé par des éléments présents à l'état de traces. En physique des plasmas, des gaz de la plus grande pureté sont exigés.

Lors des recherches sur de nouveaux matériaux dans le domaine de la physique des solides, il est nécessaire que

les phénomènes de transport,
les propriétés mécaniques,
la structure cristalline

soient déterminés aussi précisement que possible, et cela en l'absence complète d'atomes d'impureté. Il s'agit là du problème de fabrication de matériaux hautement purs, car en effet, les propriétés changent rapidement avec l'augmentation d'atomes d'impureté. Tandis qu'auparavant, on se contentait d'une limite de détermination des atomes d'impureté de quelques pour mille, elle doit être aujourd'hui de quelques pour million. Le temps viendra, sûrement, où cette détermination devra porter sur quelques milliardièmes (10^{-9}). L'analyse par activation permet d'atteindre facilement cette limite pour beaucoup d'éléments. Donnons quelques exemples de limites atteintes:

argent	$2 \cdot 10^{-12}$ g
or	$6 \cdot 10^{-13}$ g
lanthane	$5 \cdot 10^{-12}$ g
europium	$6 \cdot 10^{-14}$ g
tungstène	$5 \cdot 10^{-12}$ g

La microanalyse chimique des éléments présents à l'état de traces exige une technique délicate et beaucoup de temps. Il est primordial en effet d'utiliser pour les méthodes de séparation des réactifs très purs si l'on veut éviter d'introduire des atomes indésirables par des réactifs qui n'auraient pas la pureté voulue. Par contre, si l'on exécute de telles opérations de séparation après avoir irradié l'échantillon, alors l'addition d'un réactif quelconque ne modifie pas le nombre des atomes activés. Ainsi, le degré de pureté des réactifs ne joue plus aucun rôle, ce qui constitue un immense avantage.

Détermination de la teneur en cuivre des disques de silicium

La présence du cuivre dans les disques de silicium déstinés à la fabrication de diodes peut produire un effet désavantageux en entraînant une variation de la tension de blocage. Afin d'étudier ce problème, on détermina la teneur en cuivre du silicium de base et celle de disques de silicium qui avaient déjà subi plusieurs opérations. Des essais préliminaires ayant montré que le cuivre se trouvait à la surface, deux séries de mesures furent effectuées:

1. Les échantillons furent recuits pendant deux heures à 800 °C et ceci dans le but de faire diffuser le cuivre présent à la surface dans le cristal.
2. Les échantillons furent utilisés sans traitement pour la détermination du cuivre.

Le but était de distinguer le cuivre comme impureté à la surface de celui présent dans le cristal même. Pour chaque essai, deux échantillons de silicium furent examinés aux stades de préparation suivants:

a. Cristal en forme de bâtonnet
b. Petits disques après sciage
c. Petits disques après sciage et polissage
d. Petits disques après sciage, polissage et attaque de surface à l'acide

Le cuivre est identifié par analyse par activation. Par réaction nucléaire, Cu^{63} (n, γ) Cu^{64}, on peut produire l'isotope Cu^{64} ($t_{1/2} = 12{,}9$ h) qui est ensuite identifié par sa raie de 0,51 MeV. L'analyse quantitative se fait en comparant la surface limitée par la raie de 0,51 MeV avec la surface correspondant à un échantillon de référence irradié en même temps que le matériau faisant l'objet d'examen.

Afin de ne pas contaminer la surface des échantillons avec du cuivre au moment du traitement préliminaire, une partie des échantillons furent attaqués à l'acide après l'irradiation. Toute contamination supplémentaire des échantillons par du cuivre, après irradiation, ne faussait pas l'analyse, ce cuivre n'étant pas lui-même radioactif.

Les échantillons et l'échantillon de référence furent irradiés dans un réacteur. Après irradiation, une partie des échantillons furent attaqués, pendant une courte durée, avec une solution de HF-HNO_3 et dissous dans une solution de HNO_3–HF–Br_2 avec addition de Cu, Fe, Ni, Zn, Au, Cd, As et Sb comme entraîneurs et évaporés plusieurs fois. La quantité de cuivre introduite était connue, ce qui permit de déterminer le rendement de séparation chimique résultant des réactions subséquentes. Le résidu fut ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique concentré et on introduisit de H_2S. Le précipité fut séparé par centrifugation, lavé et extrait avec NaOH 1 N. Après avoir dissous le résidu dans HNO_3 concentré et après avoir évaporé la solution à sec, le composé de cuivre fut dissous dans NH_4OH, la solution fut purifiée par floculation avec $Fe(OH)_3$, réduite, à pH = 5 avec SO_2 et Cu fut précipité comme CuCNS. Ce processus fut répété plusieurs fois, le précipité CuCNS pesé et le rendement de séparation chimique évalué. Après avoir dissous le précipité dans HNO_3, on détermina le cuivre à l'aide de la raie de 0,51 MeV. Les résultats montrent:

1. Le silicium initial porte, dans quelques cas, un peu de cuivre à la surface.
2. Le sciage apporte beaucoup de cuivre à la surface.
3. Le polissage supplémentaire élimine une partie du cuivre de surface.
4. L'attaque des disques à l'acide élimine entièrement le cuivre de la surface.

Les quantités de cuivre déterminées atteignent $1 \cdot 10^{-5}$ à $30 \cdot 10^{-5}$ mg par disque.

Vérification d'une méthode analytique de détermination de sodium dans une huile lourde

La teneur en sodium des huiles lourdes est importante au point de vue de la corrosion que peut entraîner le sodium. Dans ce but, plusieurs méthodes d'analyse ont été mises au point. Aussi emploie-t-on l'analyse par activation comme méthode de comparaison indépendante. On peut mesurer de petites quantités de sodium à l'aide de la radioactivité de Na^{24} produit par Na^{23} (n, γ) Na^{24}. Na^{24} possède une raie caractéristique de 1,37 MeV, qui est clairement reconnaissable par spectrométrie γ après avoir irradié des échantillons de l'huile lourde. A cet effet, des échantillons d'une huile lourde de 100 mg contenus dans de petites ampoules de quartz furent irradiés dans un réacteur pendant 12 heures. Après irradiation, l'huile lourde fut extraite de l'ampoule par dissolution dans du benzène et analysée à l'aide du spectromètre γ. Le spectre montrait clairement la raie 1,37 MeV de Na^{24}.

La détermination quantitative se fait par comparaison de l'intensité de la raie 1,37 MeV de l'échantillon avec celle d'une solution de nitrate de sodium de référence, irradiée et mesurée en même temps que l'échantillon et sous des conditions identiques. On vérifie que la raie de 1,37 MeV est due à Na^{24} en mesurant sa période. On obtient une période $t_{1/2}$ de 15 heures, ce qui est en accord avec la valeur théorique pour Na^{24} (15 heures).

On analysa des huiles avec des teneurs en sodium de 0,5 et de 30 ppm. Par ce moyen, on put vérifier une méthode de détermination de sodium mise au point parallèlement et devant être employée plus tard pour analyses de routine. Cette méthode utilise des résines échangeuses d'ions afin de pouvoir séparer le sodium de l'huile et le déterminer ensuite par photométrie. En comparant les deux méthodes sur des mélanges standards, on put mettre en évidence des erreurs systématiques dans la méthode faisant appel à l'échange d'ions et on prit en conséquence les mesures d'amélioration nécessaires.

Mise au point de nouvelles méthodes d'analyse. Détermination des mélanges Mo-Re-Pt

Dans la fabrication des tubes électroniques, la grille est constituée de fils de Mo–Re–Pt. Des fils de molybdène sont recouverts de minces couches de platine afin d'empêcher l'émission primaire, une couche de rhénium intermédiaire sert de barrière de diffusion entre le molybdène et le platine [8]. L'analyse chimique de tels mélanges est difficile. Bien qu'il ne s'agisse pas ici d'éléments présents à l'état de traces, l'analyse par activation peut être utile et permet de telles analyses.

Après activation des trois métaux, on peut identifier les isotopes rhénium^{186}, molybdène^{99} et or^{199} (produit à partir du platine^{198}), si on attend pendant un temps suffisant (une semaine) après l'irradiation pour que les activités parasites de courtes durées disparaissent.

$$Re^{185} \xrightarrow{n,\gamma} Re^{186} \xrightarrow[\beta^-,\gamma]{t_{\frac{1}{2}} = 89\ h} Os^{186}$$

$$Mo^{98} \xrightarrow{n,\gamma} Mo^{99} \xrightarrow[\beta^-,\gamma]{t_{\frac{1}{2}} = 66\ h} Tc^{99}$$

$$Pt^{198} \xrightarrow{n,\gamma} Pt^{199} \xrightarrow[\beta^-,\gamma]{t_{\frac{1}{2}} = 31\ min} Au^{199} \xrightarrow[\beta^-,\gamma]{t_{\frac{1}{2}} = 3{,}1\ d} Hg^{199}$$

Les figures 6, 7 et 8 montrent les spectres γ de 0,001 mg de platine, de 0,001 mg de rhénium et de

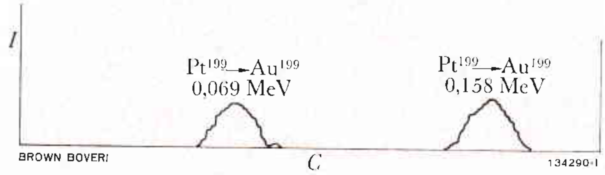


Fig. 6. – Spectre γ de 0,001 mg de platine

(irradié pendant 10 h, avec un flux de $10^{12} n/cm^2 \cdot s$)

I = nombre d'impulsions
C = canal

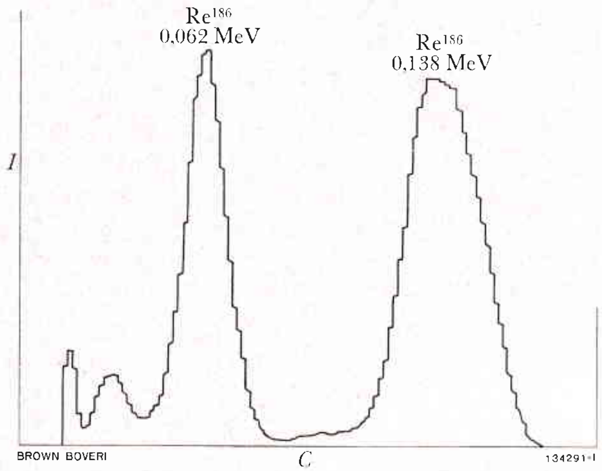


Fig. 7. – Spectre γ de 0,001 mg de rhénium

(irradié pendant 10 h, avec un flux de $10^{12} n/cm^2 \cdot s$)

I = nombre d'impulsions
C = canal

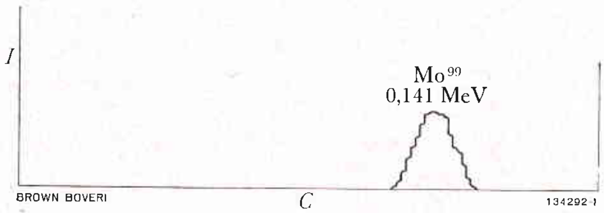


Fig. 8. – Spectre γ de 0,01 mg de molybdène

(irradié pendant 10 h, avec un flux de $10^{12} n/cm^2 \cdot s$)

I = nombre d'impulsions
C = canal

0,01 mg de molybdène, tandis que la figure 9 donne le spectre du mélange des trois éléments dans les mêmes proportions de poids que l'on trouve pour le fil de grille. Dans le cas de Pt, il se forme par irradiation par neutrons l'isotope radioactif Pt^{199}, qui se désintègre en donnant naissance à Au^{199}, qui sert

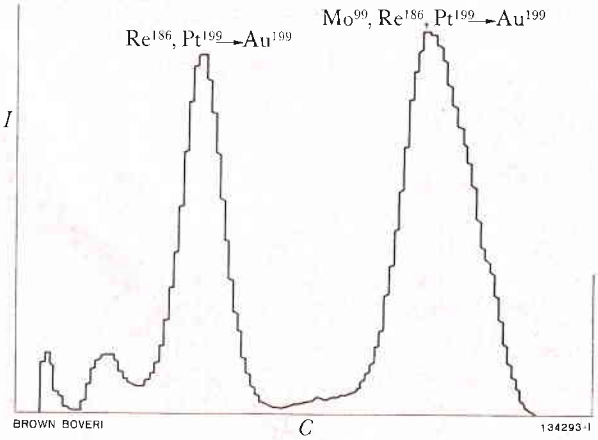


Fig. 9. – Spectre γ d'un mélange de 0,001 mg de platine, de 0,001 mg de rhénium et de 0,01 mg de molybdène

(irradié pendant 10 h, avec un flux de $10^{12} n/cm^2 \cdot s$)

I = nombre d'impulsions
C = canal

aux mesures. Comme on le voit, on ne peut pas déterminer les proportions des trois éléments à partir du spectre du mélange, étant donné que les raies γ se superposent. Toutefois, l'analyse est rendue possible en introduisant un entraîneur d'or non radioactif et en isolant radiochimiquement l'or^{199} à partir d'une solution du mélange sous forme du complexe $AuBr_4$ à l'aide de l'éther isopropylique. L'or^{199} peut être déterminé dans la phase organique, tandis que le rhénium ainsi que le molybdène sont déterminés facilement dans la phase anorganique après séparation.

Cet exemple montre un cas typique, dans lequel la séparation radiochimique est indispensable.

Détermination de petites traces de rhénium dans le molybdène (purement instrumental)

Dans la fabrication des fils de grille pour tubes à vide, on s'intéresse à la détermination de petites quantités de rhénium dans le molybdène. On a procédé à des essais préliminaires pour mettre au point une méthode de détermination simple à l'aide de l'analyse par activation. La figure 10 montre le spectre γ d'une solution irradiée de 0,00025 mg de rhénium dans 2,5 mg de molybdène. La raie de 0,062 MeV du rhénium^{186} est complètement masquée par la raie de 0,141 MeV du molybdène, d'une intensité relativement beaucoup plus grande, et ne peut pas être évaluée. Elle peut cependant être rendue apparente par une programmation

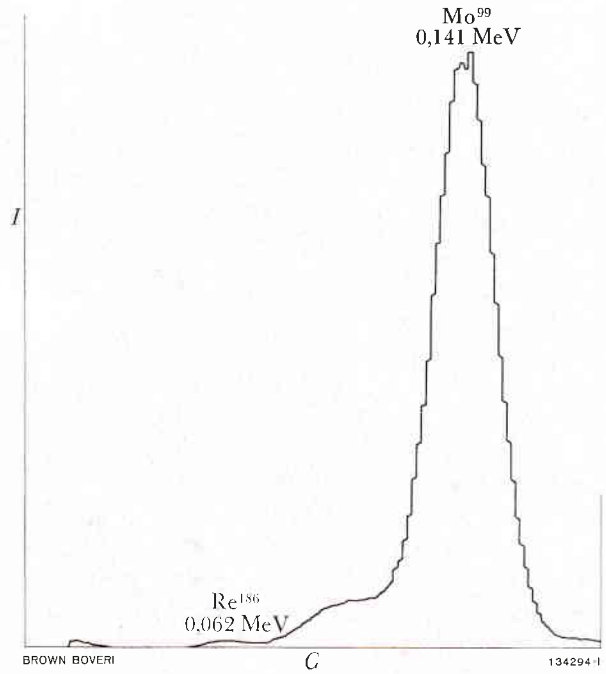


Fig. 10. – Spectre γ d'un mélange de 0,00025 mg de rhénium et de 2,5 mg de molybdène (irradié pendant deux minutes avec un flux de $10^{12} n/cm^2 \cdot s$) avant la soustraction d'un spectre standard de molybdène

I = nombre d'impulsions
C = canal

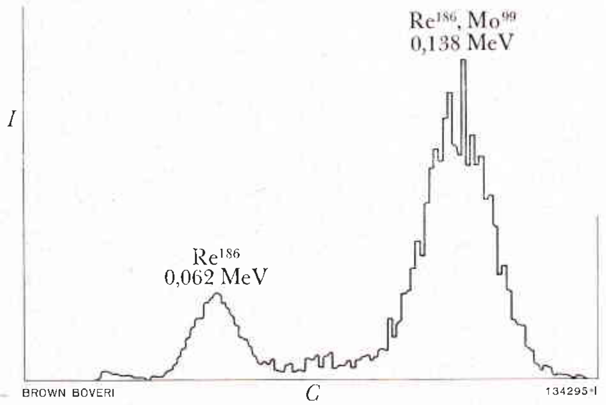


Fig. 11. – Spectre γ d'un mélange de 0,00025 mg de rhénium et de 2,5 mg de molybdène (irradié pendant deux minutes avec un flux de $10^{12} n/cm^2 \cdot s$) après la soustraction d'un spectre standard de molybdène

I = nombre d'impulsions
C = canal

automatique de l'appareillage de mesure. Le spectre γ du mélange est enregistré pendant un certain temps et gardé en mémoire. Par la suite, un spectre du molybdène^{99} pur est soustrait électroniquement du spectre de mélange; ce processus est

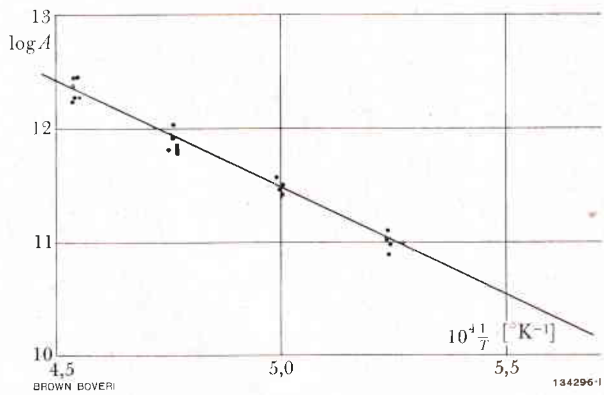


Fig. 12. – Vitesse d'évaporation (log A) du thorium en fonction de la température d'une cathode chaude en tungstène thorié pendant la mise en service d'un tube à vide

log A (atomes/cm² · s)

répété jusqu'à l'apparition nette de la raie 0,062 MeV du rhénium^{186}, comme on le voit sur la figure 11. Cette raie peut être utilisée pour l'évaluation de teneur en rhénium^{186}.

Etude d'un processus physico-chimique.
Mesure de l'évaporation du thorium des cathodes chaudes des tubes à vide

En rapport avec l'étude de l'émission de grille dans les tubes avec cathode en tungstène thorié, on s'intéressait à connaître l'évaporation du thorium de la cathode et son dépôt sur la grille. Le problème consiste à mesurer de très faibles quantités de thorium. Ceci peut se faire par activation et le comptage du protactinium^{233} produit.

$$Th^{232}\,(n,\gamma)\,Th^{233} \xrightarrow[\beta^-,\,\gamma]{t_{\frac{1}{2}} = 23\,m} Pa^{233} \xrightarrow[\beta^-,\,\gamma]{t_{\frac{1}{2}} = 27\,d} U^{233}$$

Des tubes à vide spéciaux furent construits avec un seul fil récepteur très pur et mis en service pendant une durée de service normal.

Environ $^1/_{50}$ du thorium évaporé s'était déposé sur le fil de 0,75 mm de diamètre et de 30 mm de longueur maintenu à une température de 400 °K. Après évaporation, cette grille fut retirée du tube et irradiée dans le réacteur. Une quantité de thorium pesée avec précision fut irradiée en même temps. Après irradiation, on attendit pendant un mois environ, jusqu'à ce que l'activité du cuivre eût disparu. L'électrode collectrice put être étudiée à l'aide du spectromètre γ sans autres préparations supplémentaires. La raie 0,310 MeV, caractéristique du protactinium^{233} fut utilisée à des fins d'identification.

Il fallut introduire une correction, vu que le fil contenait des atomes d'impureté. Elle fut effectuée par soustraction électronique d'un spectre γ d'échantillon sans dépôt de thorium. Après cette opération, il ne resta qu'un spectre pur de protactinium^{233} dans lequel l'intensité de la raie 0,310 MeV était proportionnelle à la quantité de thorium évaporée. La vitesse d'évaporation du thorium en fonction de la température est représentée à la figure 12.

Etude de l'homogénéité des résistances des parafoudres

Les résistances de parafoudres sont fabriquées par exemple par frittage de disques obtenus par un mélange de carbure de silicium, d'un liant et d'autres additifs. Les charges sont bien mélangées, tamisées et comprimées en disques et finalement frittées. Comme leur homogénéité pouvait avoir, sous certaines conditions, une influence sur la qualité, on a essayé d'établir une relation éventuelle entre le degré de mixage et les caractéristiques électriques.

Les méthodes de mesures chimiques habituelles sont, dans le cas présent, peu appropriées pour le contrôle de l'homogénéité. A cet effet, on choisit une méthode utilisant un traceur.

D'abord, on mélangea bien, au laboratoire, 500 g de liant avec 1 mg d'oxyde de samarium (rapport, 500000/1) et on mesura la répartition de l'oxyde de samarium. L'analyse qualitative et quantitative de très faibles quantités de ce métal du groupe des terres rares peut se faire très bien par activation par neutrons. Le matériau marqué fut mélangé à une quantité correspondante de carbure de silicium et au reste du liant ainsi qu'à des produits d'addition exactement comme dans le processus de fabrication normale et comme d'habitude on en fit 150 disques comprimés. Une partie de ceux-ci furent soumis à des essais électriques et une autre à des essais en vue de déterminer l'homogénéité de la répartition du liant. Si l'on suppose que le liant marqué au samarium ne se sépare pas au cours du processus de mélange, on peut considérer la répartition du samarium dans le disque comme une mesure de la répartition du liant également.

On pratiqua, dans chaque disque, 32 trous de 2 mm de diamètre; la quantité de matière ainsi obtenue fut récupérée et irradiée dans de petits sacs en matière plastique dans le réacteur. Cette irradiation produisit l'isotope samarium^{153} identifié facilement par la spectrométrie γ grâce à sa raie de 102 keV. Comme la période de radioactivité du samarium^{153} est de 47 heures, on pouvait attendre suffisamment longtemps pour que les activités parasites du liant et du carbure de silicium fussent négligeables.

Après une période d'attente d'une semaine, on reconnaît facilement la raie 102 keV du samarium dans le spectre du mélange et par suite la concentration de celui-ci. A partir de la teneur en samarium, on obtient la concentration du liant dans les 32 points d'essai de chaque disque.

Comme mesure de l'homogénéité, on se sert de la comparaison des écarts des valeurs mesurées par rapport à l'étalon ou le test x^2. Cette méthode d'essai indique si tous les écarts par rapport à l'étalon Sj sont comparativement homogènes ou si interviennent des écarts par rapport à l'étalon qui dépassent la limite des erreurs probables. On a une inhomogénéité des écarts par rapport à l'étalon recherchés, si x^2 est plus grand qu'une valeur théorique limite, prise dans une table en fonction d'une marge de sécurité statistique déterminée et d'un nombre de degrés de liberté correspondant. On n'a pu obtenir aucune différence sûre. Il en résulte que la répartition du liant dans une même résistance de parafoudre et entre différentes résistances obtenues à partir de la même charge était homogène dans la limite de précision de la méthode de mesure (domaine de dispersion 2,4 %).

(A. G.) HENRI SCHMIED

Bibliographie

[1] H.J.M. BOWEN et D. GIBBONS: Radioactivation Analysis. Oxford, at the Clarendon Press, 1963.

[2] WERNER SCHULZE: Neutronenaktivierung als analytisches Hilfsmittel. Edit. Ferdinand Enke, Stuttgart 1962.

[3] C.E. CROUTHAMEL: Applied γ-Ray Spectrometry. Pergamon-Press, 1960.

[4] R.C. KOCH: Activation Analysis Handbook. Academic Press, 1960.

[5] WILLIAM S. LYON Jr.: Guide to Activation Analysis. D. van Nostrand Cie Inc., 1964.

[6] H. SCHMIED et U. BERGAMIN: Erfahrungen auf dem Gebiet der Aktivierungsanalyse. *Neue Tech.*, vol. 5, n° 12, 1963.

[7] H. SCHMIED et M. DEÁK: Rate of Evaporation of Thorium from Carburized Thoriated Tungsten Cathodes Measured by Activation Analysis. *Brit. Journal of Applied Physics*, 1960, vol. 16, p. 269.

[8] M. DEÁK: Un nouveau procédé pour réduire l'émission thermoélectronique de grille dans les tubes d'émission. *Rev. Brown Boveri*, t. 48 (1961), n° 7, p. 394 à 403.

C. CONTRIBUTION
APPORTÉE A L'ÉTUDE DU COMPORTEMENT DE MATÉRIAUX

Augmentation, au moyen d'un traitement thermique régénératif, de la durée de vie des alliages pour hautes températures soumis à des sollicitations

669.018.44:539.434

Nous n'avons pu vérifier que partiellement sur deux alliages pour hautes températures l'hypothèse selon laquelle une structure, modifiée par suite de fluage, pouvait être ramenée à son état initial par un traitement thermique régénératif. L'examen de la structure n'a pas montré de différences entre l'état initial et l'état régénéré, mais le comportement au fluage observé laisse supposer que certaines structures défavorables au fluage ne se laissent pas éliminer par un traitement de ce type. Ceci se voit à l'augmentation de la durée de vie et à une plus grande sensibilité à l'entaille de ces matériaux.

Introduction

Le mécanisme du fluage des alliages pour hautes températures utilisés dans la construction des turbines à vapeur ou à gaz est fonction des processus de dislocation et de diffusion du réseau cristallin et des limites de grains. La structure initiale d'un tel alliage, qui n'est en général pas à l'équilibre métallurgique, se modifie à une température donnée en fonction du temps de sollicitation. Les précipitations créées par un traitement thermique approprié, et qui bloquent les possibilités de glissement, grossissent. La création de dislocations, leur migration, leur élimination mutuelle, leur grossissement jusqu'à l'état de pores et de microfêlures, ainsi que les processus superposés de durcissement et de récupération, conduisent à la rupture de fluage.

Il devrait être possible, pour autant que le matériau ne soit pas encore trop endommagé, de ramener la structure du matériau à l'état initial au moyen d'un traitement thermique régénératif et ainsi d'augmenter la durée de vie de matériaux soumis au fluage.

Dans la pratique de la construction de turbines, il serait possible d'obtenir une plus grande sécurité contre la rupture de certaines pièces soumises au fluage, pour autant que la durée de vie de ces pièces ne soit pas raccourcie par de la corrosion, de l'érosion, etc.

Les essais décrits ici, et effectués sur deux alliages pour températures élevées, ont eu pour but de rechercher s'il était possible d'augmenter la durée de vie de ces derniers par un traitement thermique régénératif, et quelles dégradations pouvaient encore être supprimées.

Augmentation de la durée de vie par un traitement thermique régénératif périodique au cours de l'essai de fluage

Si, comme on le suppose, il est possible de ramener par un traitement thermique régénératif un matériau à son état initial, on pourrait obtenir, par n traitements, un allongement de durée de vie égal à n fois la période du traitement régénératif. En outre, il faudrait admettre que le matériau suit la même loi de fluage entre chaque période de régénération. Pour vérifier cette hypothèse nous avons effectué des essais de fluage avec des traitements thermiques régénératifs effectués à intervalles réguliers.

Matériau et traitement thermique

Nous avons choisi pour ces essais un alliage au nickel (matériau a) et un acier au cobalt (alliage b). Ces deux matériaux sont employés, sans écrouissage à froid, à l'état durci par précipitations. Leur composition, le traitement thermique effectué et leurs

TABLEAU I

Composition chimique des alliages étudiés

Matériau	C %	Si %	Mn %	Cr %	Ni %	Co %	Mo %	Al %	Ti %	W %	Nb %	Fe %
a	0,09	0,67	0,05	19,6	74,0	0,89	–	0,23	2,15	–	–	1,13
b	0,45	0,61	0,68	19,2	18,2	17,9	3,6	–	–	3,8	3,0	Le restant
c	0,43	0,69	1,62	20,8	19,6	19,5	3,06	–	–	3,36	4,71	Le restant

TABLEAU II

Traitement thermique et propriétés mécaniques à la température ambiante

Matériau	Traitement thermique	Propriétés mécaniques				
		Limite d'élasticité [kp/mm²]	Résistance à la traction [kp/mm²]	Allongement [%]	Contraction [%]	Résilience [mkp/cm²]
a	Traitement de mise en solution: 8 h à 1080 °C Refroidissement à 850 °C Après 24 h, refroidissement à la température ambiante Revenu: 16 h à 700 °C	59,1	108,0	26	45	4,4/5,2
b	Traitement de mise en solution: 1 h à 1230 °C Trempe à l'eau Revenu: 16 h à 760 °C	50,4	91,8	29,8	37,5	4,3/4,1
c		52,2	90,8	18,0	15,5	4,5/5,3

propriétés mécaniques à froid sont données aux tableaux I et II.

Méthode expérimentale

Les deux matériaux ont été sollicités avec 25 kp/mm² (matériau a) et 20 kp/mm² (matériau b) à 700 °C. Une série, désignée *R* 0, a subi l'essai normal de fluage. Une deuxième série (*R* 6) a été retirée de l'essai toutes les 600 heures, une troisième série (*R* 3) toutes les 300 heures, pour être soumises au traitement thermique initial. Pour tous les échantillons, on a mesuré l'allongement de fluage aux mêmes intervalles de temps.

Résultats des essais

Le tableau III montre que l'on peut, par un tel procédé, augmenter parfois considérablement les temps de fluage de la partie lisse de l'éprouvette (cf. fig. 1). Les éprouvettes en matériau a de la série *R* 6 ont, avec 11 000 heures, une durée de vie 13,1 fois supérieure à la durée de vie de la série *R* 0 n'ayant pas subi un traitement régénératif. La série *R* 3 a, avec 7000 heures, une durée de vie 8,25 fois supérieure à celle de la série *R* 0. Par contre, la rupture à l'entaille pour les séries *R* 6 et *R* 3 est apparue après un temps seulement 2,5 fois supérieur à celui de *R* 0.

Les valeurs correspondantes pour le matériau b sont une augmentation de durée de vie de la partie lisse de 2,6 fois pour la série *R* 6, et de 2 fois pour la série *R* 3. L'allongement à la rupture et la contraction des éprouvettes étaient du même ordre de grandeur que pour la série de référence. Contrairement au matériau a, le matériau b a montré une diminution du temps de rupture des éprouvettes entaillées. Le temps de rupture est de 0,19 fois, pour la série *R* 6, et de 0,125 fois, pour la série *R* 3, celui de la série *R* 0.

TABLEAU III

Influence de la régénération sur le comportement au fluage à 700 °C

Matériau	Série	Régénération après	Sollicitation de fluage [kp/mm²]	Rupture de la partie lisse: temps de rupture [h]	allongement [%]	contraction [%]	Temps de rupture à l'entaille [h]
a	*R* 0	–	25	850	11,7	11,5	1119
	R 6	600 h	25	> 11100[1]	–	–	2779
	R 3	300 h	25	> 7100[1]	–	–	2641
b	*R* 0	–	20	1630	38,8	40,9	8596
	R 6	600 h	20	4283	39,9	39,3	1648
	R 3	300 h	20	3280	32,3	22,8	1072

[1] Essai encore en cours

Comme le montrent les résultats du tableau IV, la sensibilité à l'entaille des éprouvettes ayant subi un traitement thermique régénératif augmente par rapport à l'état initial, c'est-à-dire que le rapport des temps de rupture de la partie lisse à ceux de la partie entaillée devient plus petit et tombe même en dessous de l'unité.

Ceci signifie que le traitement thermique régénératif annule du moins en partie les modifications entraînées par le fluage, mais que certains blocages du réseau, qui diminuent le fluage, restent inchangés. Cette hypothèse est confirmée par l'allure des courbes de fluage (fig. 2 et 3). La vitesse de fluage des deux matériaux atteint d'abord en fonction du nombre de traitements régénératifs une valeur notablement plus faible que celle de la deuxième phase du matériau initial. Cet effet est particulièrement net pour le matériau a.

L'effet différent de la régénération sur les matériaux a et b peut être dû au fait que le traitement choisi pour a était peut-être favorable, celui pour b par contre défavorable. Il est également possible que l'alliage b soit, par suite de sa composition chimique, difficilement régénérable.

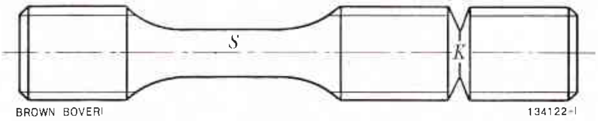


Fig. 1. – Eprouvette pour essais de fluage

S = partie lisse
K = partie entaillée

Influence d'un traitement régénératif thermique unique sur le fluage d'un acier au cobalt

Les résultats de la première série d'essai n'ont rempli notre espoir qu'en partie. Il est possible d'augmenter la durée de vie d'éprouvettes non entaillées au moyen d'un traitement thermique mais il n'est pas possible de restaurer la structure initiale. Nous avons alors effectué de nouveaux essais de fluage à 650 et 750 °C pour obtenir des renseignements sur l'effet du traitement de régénération et sur le comportement du matériau régénéré. Ces essais ont été

TABLEAU IV

Comparaison de la durée de vie des éprouvettes régénérées et non régénérées

Matériau	Série	$\frac{t_B}{t_{B0}}$	$\frac{t_K}{t_{K0}}$	$\frac{t_K}{t_B}$
a	*R* 0	1	1	1,32
	R 3	> 13,1	2,48	< 0,25
	R 6	> 8,25	2,36	< 0,38
b	*R* 0	1	1	5,27
	R 3	2,62	0,19	0,38
	R 6	2,02	0,125	0,33

t_B = temps de rupture de la partie lisse
t_K = temps de rupture de la partie entaillée
indice 0 = temps correspondant pour la série *R* 0

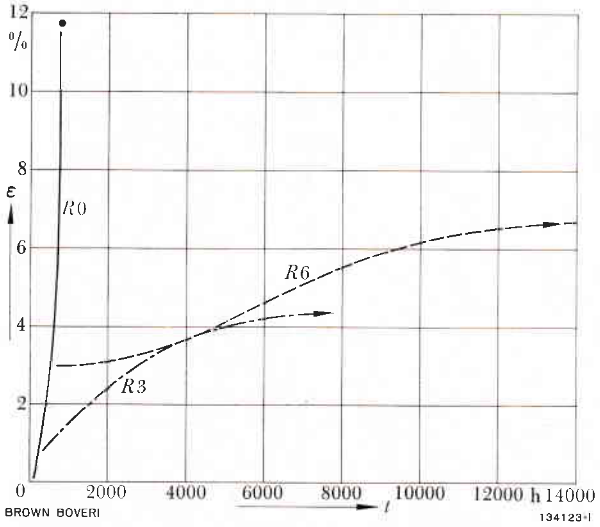


Fig. 2. – Courbes de fluage du matériau a

Conditions: $T = 700\,°C$ et $\sigma = 25$ kp/mm².

R 0: sans traitement régénératif
R 3: régénération toutes les 300 heures
R 6: régénération toutes les 600 heures

Pour le traitement thermique initial et le traitement de régénération, voir tableau II.

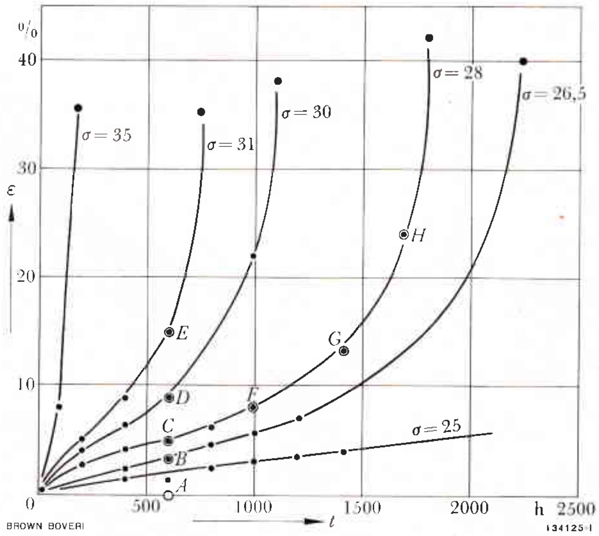


Fig. 4. – Courbes de fluage du matériau c, à l'état initial et à 650 °C

ε = allongement de fluage
σ = sollicitation
t = temps
● = rupture
○ = point de régénération choisi, *A* à *H*
• = point de mesure de l'allongement

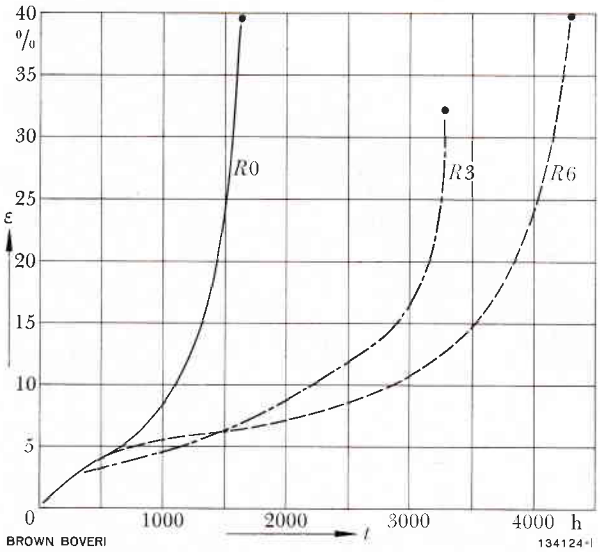


Fig. 3. – Courbes de fluage du matériau b

Conditions: $T = 700\,°C$, $\sigma = 20$ kp/mm².

R 0: sans traitement régénératif
R 3: régénération toutes les 300 heures
R 6: régénération toutes les 600 heures

Pour le traitement thermique initial et le traitement de régénération, voir tableau II.

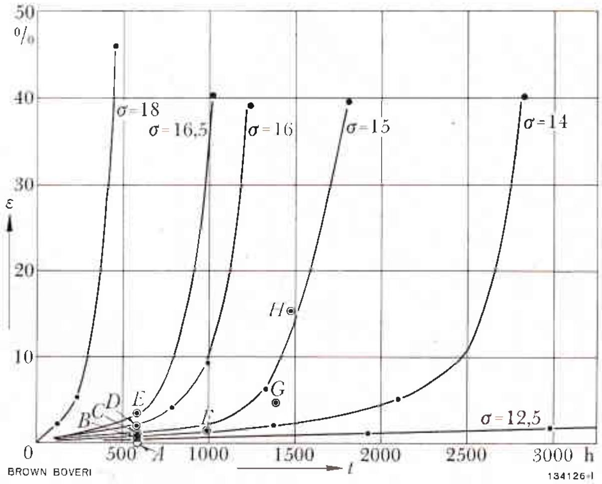


Fig. 5. – Courbes de fluage du matériau c, à l'état initial et à 750 °C

ε = allongement de fluage
σ = sollicitation
t = temps
● = rupture
○ = point de régénération choisi, *A* à *H*
• = point de mesure de l'allongement

TABLEAU V

Résultat des essais de fluage à 650 °C sur le matériau c régénéré

Variante	Durée de sollicitation avant régénération						Durée de sollicitation après régénération						Total		
	nombre d'éprouvettes n_1	sollicitation σ_1 [kp/mm²]	temps de rupture escompté t_{B1} [h]	Durée de la sollicitation t_1 [h]	Durée de la sollicitation en % du temps de rupture escompté t_{B1}	Allongement de fluage ε_1 [%]	nombre d'éprouvettes n_2	tension effective σ_2 [kp/mm²]	temps de rupture escompté t_{B2} [h]	Durée jusqu'à la rupture t_2 [h]	Durée jusqu'à la rupture en % du temps de rupture escompté t_{B1}	Allongement de fluage ε_2 [%]	Durée totale de sollicitation t_1+t_2 [h]	Durée totale de sollicitation en % du temps escompté	Allongement de rupture $\varepsilon_B=\varepsilon_1+\varepsilon_2$ [%]
état initial	–	–	–	–	–	–	3	28,0	1838	1838	100	40,6	1838	100	40,6
A	4	0	∞	600	0	0	3	28,0	1838	1737	94	27,8	2337	94	27,8
B	4	26,5	2400	600	25	3,33	3	29,0	1430	1451	101	24,7	2051	101	38,0
C	8	28,0	1838	600	33	4,93	6	29,4	1280	1494	117	30,3	2094	111	35,2
D	4	30,0	1000	600	60	9,15	3	30,4	960	786	82	28,6	1386	89	37,8
E	4	31,0	700	600	86	14,68	3	31,9	630	542	86	25,0	1142	93	39,7
C	8	28,0	1838	600	33	4,93	6	29,4	1280	1494	117	30,3	2094	111	35,2
F	4	28,0	1838	1000	54	8,24	3	30,3	980	874	89	31,3	1874	95	39,5
G	4	28,0	1838	1400	76	13,58	3	31,8	650	504	78	20,9	1904	93	34,5
H	4	28,0	1838	1700	93	24,13	3	34,7	270	190	70	19,7	1890	96	43,8

TABLEAU VI

Résultats des essais de fluage à 750 °C sur le matériau c régénéré

Variante	Durée de sollicitation avant régénération						Durée de sollicitation après régénération						Total		
	nombre d'éprouvettes n_1	sollicitation σ_1 [kp/mm²]	temps de rupture escompté t_{B1} [h]	Durée de la sollicitation t_1 [h]	Durée de la sollicitation en % du temps de rupture escompté t_{B1}	Allongement de fluage ε_1 [%]	nombre d'éprouvettes n_2	tension effective σ_2 [kp/mm²]	temps de rupture escompté t_{B2} [h]	Durée jusqu'à la rupture t_2 [h]	Durée jusqu'à la rupture en % du temps de rupture escompté t_{B2}	Allongement de fluage ε_2 [%]	Durée totale de sollicitation t_1+t_2 [h]	Durée totale de sollicitation en % du temps escompté	Allongement de rupture $\varepsilon_B=\varepsilon_1+\varepsilon_2$ [%]
état initial	–	–	–	–	–	–	3	15,0	1903	1903	100	39,2	1903	100	39,2
A	4	0	∞	600	0	0	3	15,0	1903	1898	100	28,8	1898	100	28,8
B	4	14,0	3000	600	20	1,14	3	15,1	1830	2456	134	21,3	3056	126	22,4
C	8	15,0	1903	600	32	1,39	6	15,2	1770	2235	126	20,0	2835	120	21,4
D	4	16,0	1200	600	50	1,85	3	15,2	1770	2218	125	15,6	2818	119	17,5
E	4	16,5	850	600	71	3,08	3	15,4	1630	1905	117	14,2	2505	112	17,3
C	8	15,0	1903	600	32	1,39	6	15,2	1770	2235	126	20,0	2835	120	21,4
F	4	15,0	1903	1000	53	1,79	3	15,2	1770	1563	88	21,0	2563	93	22,8
G	4	15,0	1903	1400	74	4,90	3	15,7	1430	1107	77	22,8	2507	89	27,7
H	4	15,0	1903	1485	78	15,60	3	17,3	700	524	75	24,1	2009	92	39,7

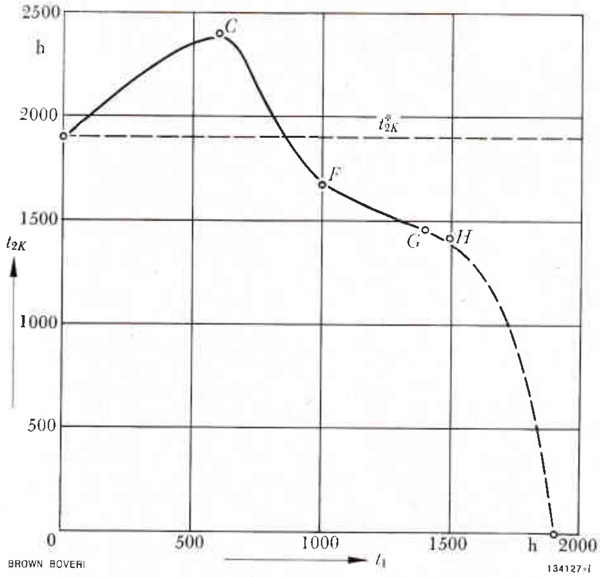


Fig. 6. – Temps de rupture du matériau c régénéré, à 750 °C, en fonction de la durée de sollicitation préliminaire t_1

Sollicitation: $\sigma = 15$ kp/mm².

t^*_{2k} = temps de rupture escompté pour une régénération complète

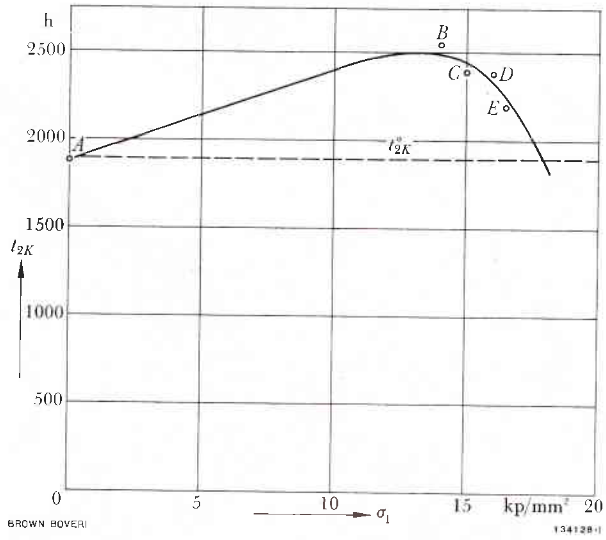


Fig. 7. – Temps de rupture t_{2k} du matériau c régénéré à 750 °C, en fonction de la sollicitation préliminaire σ_1

Durée de sollicitation préliminaire $t_1 = 600$ heures

Sollicitation après régénération $\sigma_2 =$ 15 kp/mm²

t^*_{2k} = temps de rupture escompté pour une régénération complète

effectués sur un acier au cobalt (matériau c) dont la composition et les propriétés mécaniques sont très proches de celles du matériau b (cf. tableaux I et II).

Méthode expérimentale

Nous avons commencé par relever les courbes de fluage de ce matériau à 650 et 750 °C (fig. 4 et 5). Nous avons choisi des points de régénération *A* à *H* tels que le degré d'endommagement atteint un moment du traitement régénératif pouvait être varié soit en fonction de la grandeur (points *A* à *E*) soit de la durée (points *C*, *F*, *G*, *H*) de la sollicitation préliminaire. Après la régénération, identique également au traitement thermique initial, les échantillons furent sollicités avec 28 kp/mm² à 650 °C et 15 kp/mm² à 750 °C jusqu'à la rupture. Pour connaître l'effet de durcissement, nous avons mesuré la dureté de tous les échantillons à l'état initial, avant et après le traitement thermique.

Résultats des essais de fluage

Les résultats des essais de fluage à 650 °C et 750 °C, avec régénération, sont donnés aux tableaux V et VI. On a toujours indiqué les valeurs moyennes des sollicitations, des allongements et des temps de rupture

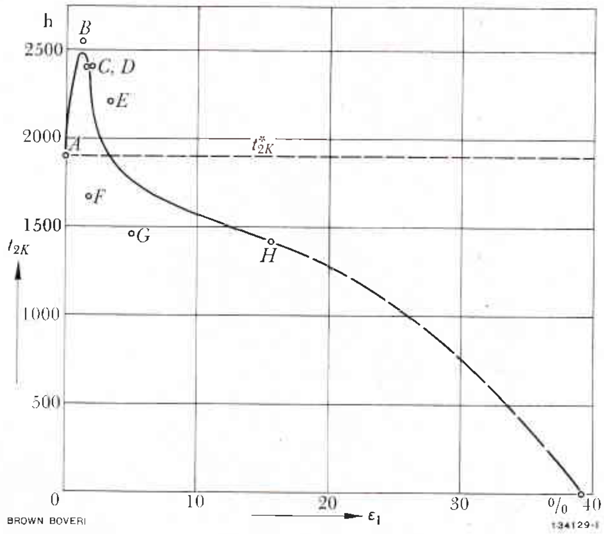


Fig. 8. – Temps de rupture du matériau c régénéré, à 750 °C, en fonction de l'allongement ε_1

ε_1 = allongement à la fin de la période de sollicitation préliminaire t_1

Sollicitation après régénération $\sigma_2 = 15$ kp/mm²

t^*_{2k} = temps de rupture escompté pour une régénération complète

pour chaque série d'essais. L'oxydation des éprouvettes empêchant une mesure exacte de leur diamètre, nous avons calculé les sollicitations effectives auxquelles étaient soumises les éprouvettes au moyen

de l'allongement ε_1. Nous avons, pour établir les diagrammes des figures 6 à 8, calculé le temps pour la rupture t_{2k} à 750 °C en ramenant les temps réels aux temps nécessaires pour une rupture sous une sollicitation unique de 15 kp/mm². Nous n'avons pas représenté les résultats à 650 °C parce qu'ils ne diffèrent pas fondamentalement de ceux qui sont représentés sur les figures 6 à 8.

Une partie des temps de rupture était, de façon non prévue, de 34 % supérieure aux temps d'essai escomptés. C'est seulement lorsque le temps de sollicitation préliminaire dépasse 45 % du temps de rupture de l'éprouvette non régénérée que les temps de rupture tombent en dessous de 100 % (fig. 6). La même observation est valable en ce qui concerne la grandeur de la sollicitation préliminaire: le temps

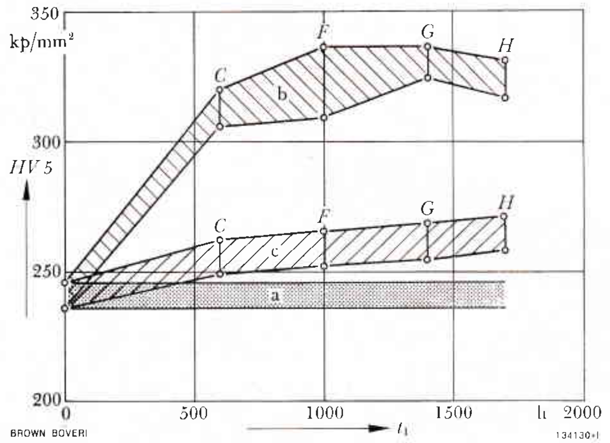


Fig. 9. – Durcissement du matériau c par suite du fluage ($T = 650$ °C, $\sigma_1 = 28$ kp/mm²) en fonction de la durée de la sollicitation préliminaire t_1

a: dureté initiale
b: dureté avant régénération
c: dureté après régénération

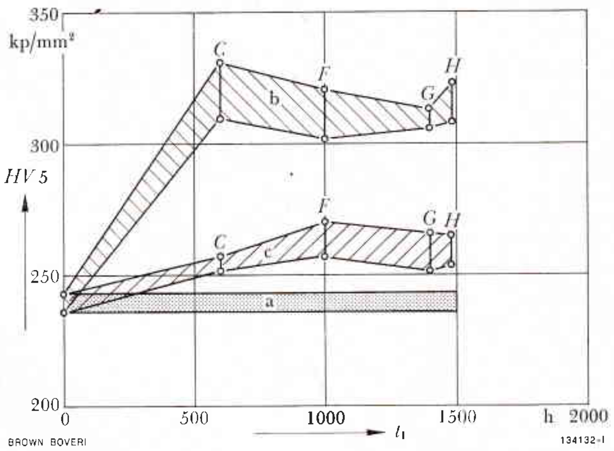


Fig. 11. – Durcissement du matériau c par suite du fluage ($T = 750$ °C, $\sigma_1 = 15$ kp/mm²) en fonction de la durée de la sollicitation préliminaire t_1

a: dureté initiale
b: dureté avant régénération
c: dureté après régénération

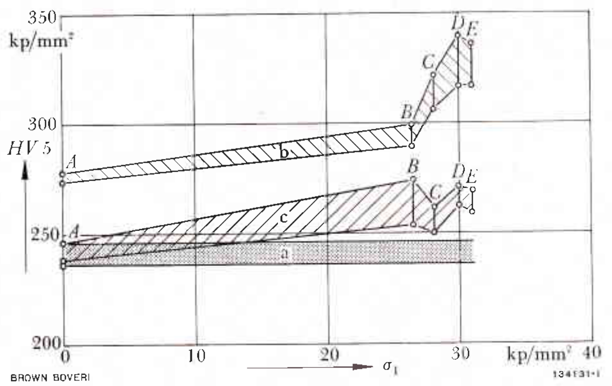


Fig. 10. – Durcissement du matériau c par suite du fluage ($T = 650$ °C, $t_1 = 600$ h) en fonction de la sollicitation préliminaire σ_1

a: dureté initiale
b: dureté avant régénération
c: dureté après régénération

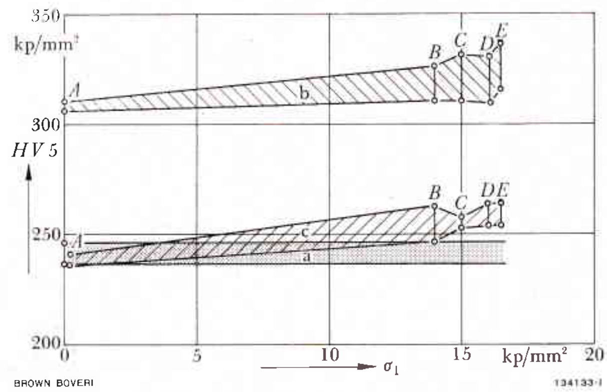


Fig. 12. – Durcissement du matériau c par suite du fluage ($T = 750$ °C, $t_1 = 600$ h) en fonction de la sollicitation préliminaire σ_1

a: dureté initiale
b: dureté avant régénération
c: dureté après régénération

de rupture ne tombe en dessous de la valeur attendue t_{2k}^* que pour $\sigma_1 \approx \sigma_2$ (fig. 7).

La figure 8 représente les résultats des essais effectués avec durée de sollicitation variable et à grandeur de sollicitation échelonnée. Ils sont représentés en fonction de l'allongement de fluage ε_1 atteint à la fin de la période de sollicitation préliminaire. Malgré la grande dispersion des résultats, on reconnaît que les temps de rupture t_{2k} sont inférieurs aux temps attendus t_{2k}^* lorsque les allongements sont tels qu'ils correspondent à la transition entre la deuxième et la troisième phases de fluage.

Résultats des mesures comparatives de dureté

Comme il est dit plus haut, nous avons mesuré la dureté des éprouvettes à l'état initial, avant et après régénération. Les valeurs obtenues sont données sur les figures 9 à 12 en fonction du temps t_1 de sollicitation préliminaire, de la grandeur σ_1 de cette sollicitation préliminaire et de l'allongement de fluage ε_1.

La majeure partie du durcissement en cours de l'essai de fluage est dû au séjour à haute température. L'influence de la sollicitation sur le mécanisme de précipitation diminue lorsque la température croît. Au cours de l'essai à 650 °C, la dureté augmente en fonction de la sollicitation σ_1 (fig. 10); à 750 °C, cet effet n'est presque plus marqué (fig. 12). Le mécanisme de précipitation semble cependant se dérouler différemment au cours du fluage et pendant le recuit seul. Le durcissement des échantillons recuits de la série A a pu être éliminé totalement par un traitement thermique. Par contre, les échantillons soumis au fluage n'ont pas retrouvé leur dureté initiale après traitement thermique. Le durcissement résiduel est dans ce cas, indépendamment de la sollicitation préliminaire, approximativement égal pour toutes les éprouvettes.

Examen de la structure

Les figures 13 à 24 donnent une bonne idée des modifications survenues pendant la période de sollicitation préliminaire et à la suite du traitement de régénération. Les photographies au grossissement 1000 ont été prises au moyen d'un microscope optique, celles au grossissement 4000 au moyen d'un microscope électronique par un procédé d'empreinte au biodène-carbone[1].

[1] W. HUGI: Le microscope électronique appliqué à l'étude des matériaux. *Rev. Brown Boveri*, t. 49 (1962), n° 11/12, p. 569 à 575.

La structure initiale est constituée de précipitations finement réparties, qui se concentrent en partie le long de certains plans de réseau et aux limites de grains. A côté de ces précipitations, on reconnaît, sous forme de taches claires aux bords nets, des carbures de niobium inclus dans la matrice. Ces derniers ne sont modifiés ni par le recuit, ni par le fluage, comme le montrent les photographies. Les autres précipitations, par contre, deviennent plus nombreuses et s'agrandissent en fonction de la température et de la durée du recuit et de la durée de sollicitation. A 650 °C, et avec un temps de recuit de 600 heures, l'augmentation des précipités de carbure est faible (fig. 15); par contre, à 750 °C, l'échantillon montre un réseau serré de précipitations grossies (fig. 17).

La structure des échantillons soumis au fluage (fig. 19 et 21) ne diffère pas essentiellement de celle des échantillons recuits. Les précipitations ont, au cours de l'essai à 650 °C, fortement augmenté en nombre à cause du temps de recuit plus long et de l'effet de la sollicitation (fig. 19). Par contre, la structure de l'échantillon recuit à 750 °C (fig. 17) ne diffère pratiquement pas de celle de l'échantillon soumis au fluage (fig. 21). Ceci explique la faible différence de dureté entre l'échantillon recuit et l'échantillon soumis au fluage. Une véritable détérioration de la structure, par exemple par formation de pores ou de microfêlures, n'a jamais pu être constatée.

La comparaison des structures à l'état régénéré (fig. 20 et 22) et à l'état initial (fig. 13) ne montre pas de différences. Il n'est pas possible, par les méthodes métallographiques utilisées, de déceler des modifications expliquant le comportement différent au fluage et l'augmentation de dureté des éprouvettes à l'état initial et régénéré.

Résultats

Les essais ont montré que les alliages étudiés se sont comportés autrement que prévus après un traitement thermique régénératif. Bien que la durée de fluage des éprouvettes lisses puisse être nettement améliorée par un traitement régénératif renouvelé périodiquement, la sensibilité à l'entaille augmente. Ce fait, et la diminution de la vitesse de fluage laissent supposer, contrairement à notre idée primitive, qu'une partie seulement des modifications de structure

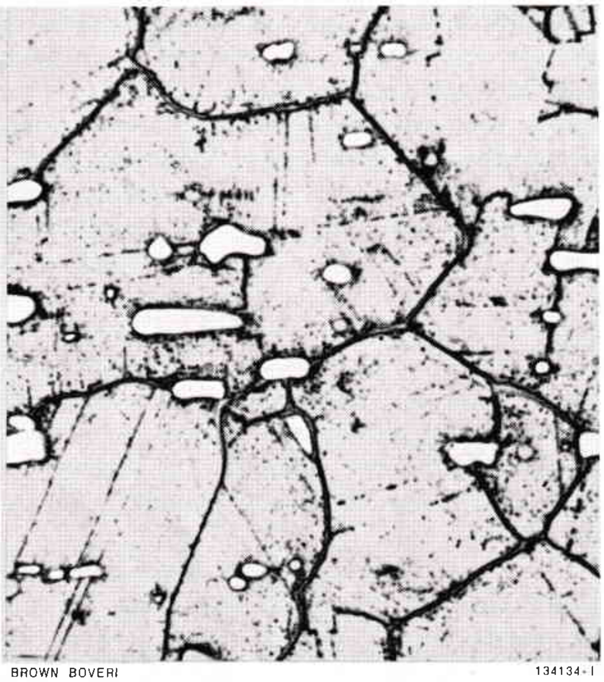


Fig. 13. – Structure du matériau c avant l'essai

Grossissement: 1000



Fig. 15. – Structure du matériau c après un recuit de 600 heures à 650 °C

Grossissement: 1000

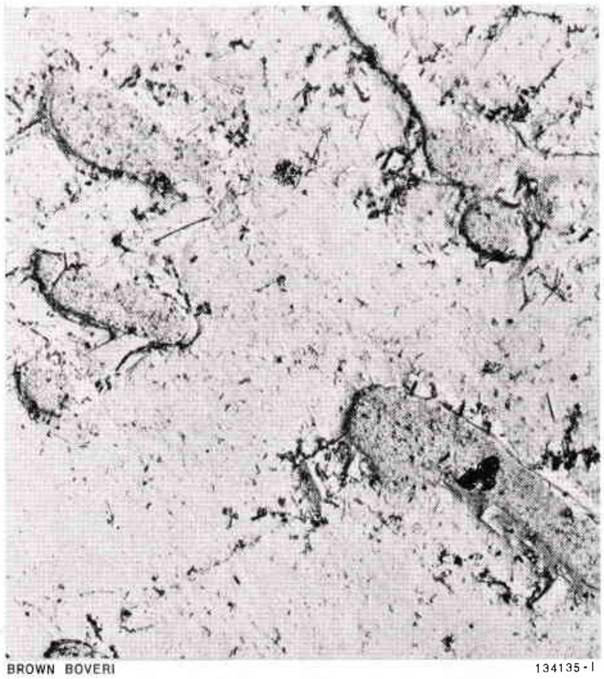


Fig. 14. – Structure du matériau c avant l'essai

Grossissement: 4000

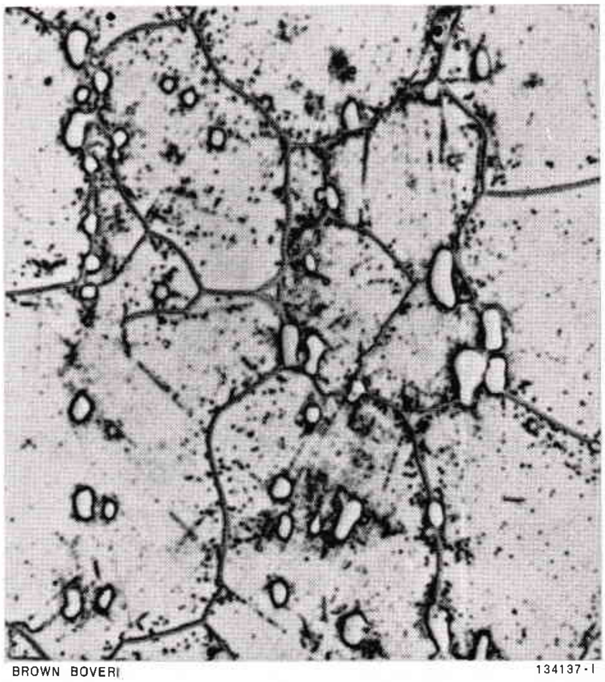


Fig. 16. – Structure du matériau c après un recuit de 600 heures à 650 °C, suivi d'une régénération

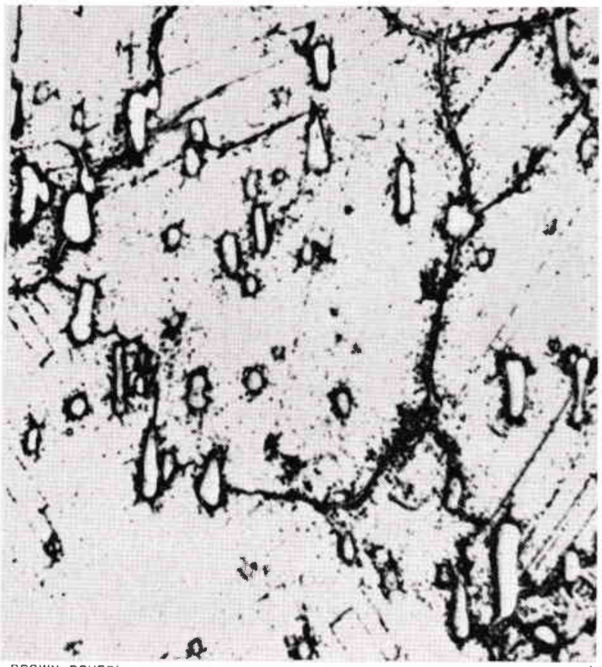
Grossissement: 1000



BROWN BOVERI 134138-I

Fig. 17. – Structure du matériau c après un recuit de 600 heures à 750 °C

Grossissement: 1000



BROWN BOVERI 134139-I

Fig. 18. – Structure du matériau c après un recuit de 600 heures à 750 °C, suivie d'une régénération

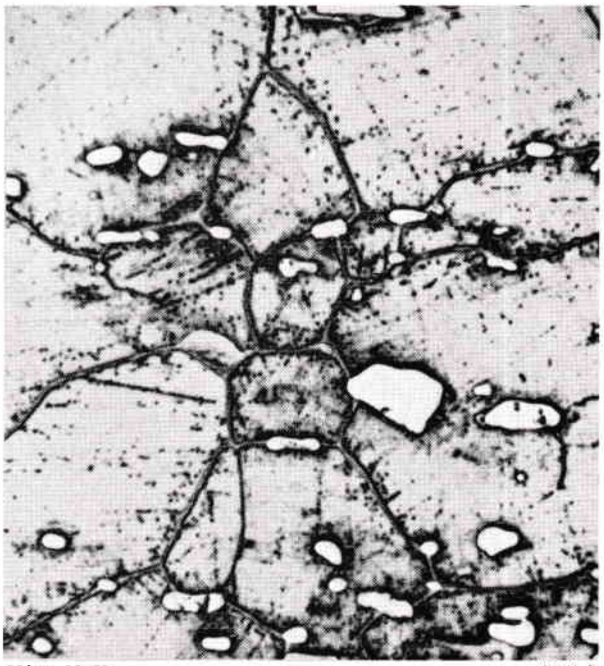
Grossissement: 1000



BROWN BOVERI 134140-I

Fig. 19. – Structure du matériau c après une période de fluage de 1700 heures à 650 °C avec 28 kp/mm²

Grossissement: 1000



BROWN BOVERI 134141-I

Fig. 20. – Structure du matériau c après une période de fluage de 1700 heures à 650 °C avec 28 kp/mm², suivie d'une régénération

Grossissement: 1000

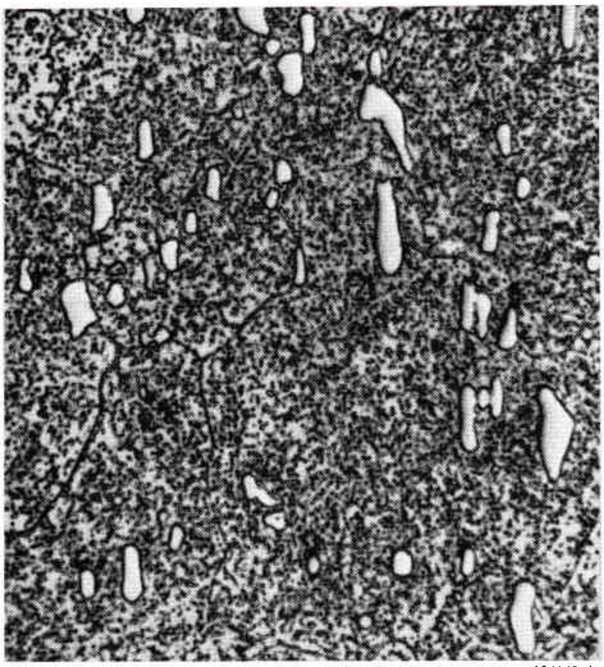


Fig. 21. - Structure du matériau c après une période de fluage de 1485 h à 750 °C avec 15 kp/mm²

Grossissement: 1000



Fig. 23. – Structure du matériau c après une période de fluage de 1485 heures à 750 °C avec 15 kp/mm²

Grossissement: 4000

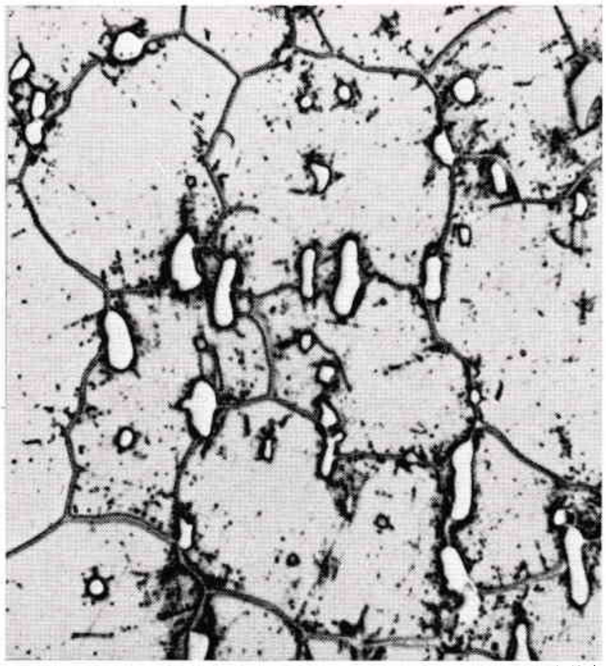


Fig. 22. - Structure du matériau c après une période de fluage de 1485 heures à 750 °C avec 15 kp/mm², suivie d'une régénération

Grossissement: 1000



Fig. 24. - Structure du matériau c après une période de fluage de 1485 heures à 750 °C avec 15 kp/mm², suivie d'une régénération

Grossissement: 4000

amenées par le fluage se laisse annuler par la régénération.

Nous avons donc été étonnés de constater que le temps de rupture d'éprouvettes régénérées une seule fois et soumises à une sollicitation préliminaire déterminée était de 34% supérieur au temps prévu. D'autre part, cette valeur prévue n'est plus atteinte lorsque l'allongement avant le traitement thermique régénératif est tel que l'éprouvette se trouve déjà dans la troisième phase de fluage même si l'examen de la structure ne révèle aucune pore ou microfêlure.

L'examen de la structure et la mesure de la dureté montrent que la plus grande partie des modifications observées est causée par le séjour à haute température qui précipite les carbures. La précipitation causée par la sollicitation est d'autant moins importante que la température est plus élevée. Le traitement thermique régénératif ramène la structure à celle qui est observée dans l'état initial. On remarque cependant un durcissement résiduel qui est pratiquement indépendant de la sollicitation préliminaire.

Le durcissement résiduel, la plus faible vitesse de fluage et la plus grande sensibilité à l'entaille du matériau régénéré laissent supposer que les modifications de structure se ramènent principalement à un blocage des plans de glissement, pour autant que la troisième phase de fluage ne soit pas atteinte pendant la sollicitation préliminaire. Ceci explique l'allongement de durée de vie causé par le traitement régénératif. Il n'est pas possible actuellement d'expliquer ni le type de blocage ni les dommages rencontrés au début de la troisième phase de fluage.

Pour obtenir de nouvelles informations sur le mécanisme du fluage et la possibilité d'une régénération, nous effectuons actuellement des essais sur deux aciers ferritiques. D'autres essais sont prévus. Le but principal des essais est d'améliorer ce traitement pour permettre une application technique.

(T.S.) KARLHEINZ FRIEDL

Examen mécanique et microscopique des phénomènes de revenu des aciers faiblement alliés avec ou sans vanadium

669.14.018.298.3:620.17

On a laissé refroidir, à l'air et dans l'eau, des aciers faiblement alliés chauffés à 950° et 1350 °C, et examiné ensuite la dureté, la résilience et la structure microscopique. Les aciers au vanadium se caractérisent par la formation, au cours du refroidissement, de bainite, qui se solubilise au cours de revenu avec précipitation simultanée de carbures de vanadium causant une augmentation de la dureté et de la fragilité. Les aciers exempts de vanadium ne montrent pas de précipitations. Le but des essais est de connaître l'influence de la composition chimique sur les phénomènes de revenu.

Sur la base des résultats expérimentaux, nous pouvons qualifier comme suit les aciers examinés:

a) **la trempabilité des aciers au molybdène et vanadium avec de faibles teneurs en carbone et chrome est mauvaise. La trempabilité des aciers au Cr, Mo, V et Cr, Ni, Mo est bonne même pour de grosses pièces;**

b) **la résistance à l'adoucissement des aciers au vanadium est meilleure que celle de l'acier au chrome, nickel et molybdène;**

c) **tous les aciers au vanadium présentent le danger de formation de fissures lors du recuit après soudage. Ce danger peut cependant être fortement réduit par des mesures appropriées.**

Un travail précédent [1][1] a donné le résultat de l'examen des mécanismes de précipitation dans un acier *A* faiblement allié résistant à chaud, à faible teneur en carbone, au molybdène-vanadium. Ces essais furent exécutés sur des barres laminées rondes, de 16 mm de diamètre. On a déterminé l'influence du traitement sur les propriétés mécaniques et sur la structure.

En bon accord avec la littérature [2 à 7], nous avons constaté, pour cet acier, après austénitisation à température élevée et refroidissement à l'air, un fort durcissement par précipitation fine et dispersée entre 550 et 650 °C des carbures de vanadium.

Les propriétés mécaniques désirées (limite d'élasticité minimale 60 kg/mm²; résistance à la traction minimale 70 kg/mm²) et la trempabilité ne peuvent être obtenues avec cette composition chimique que pour des pièces de faibles dimensions. Les pièces plus grandes seront exécutées avec des aciers à teneur en carbone (environ 0,2 % au lieu de 0,09 %) et en chrome (environ 1 à 1,5 %) plus élevée. Les plus fortes teneurs en carbone et chrome modifient le comportement de l'acier et les résultats obtenus pour les aciers bas carbone ne peuvent être transposés simplement à d'autres qualités d'acier. Nous avons en conséquence traité thermiquement deux autres aciers *B* et *C* et comparé les phénomènes de revenu avec ceux de l'acier *A*. A titre de comparaison, nous avons étudié également un acier faiblement allié *D*, exempt de vanadium.

[1] Nombres entre crochets, voir la bibliographie, p. 136.

Matériaux essayés

L'analyse chimique des aciers étudiés est donnée au tableau I. Tous les aciers étaient trempés. Les échantillons de l'acier *A* sont des barres laminées de 16 mm de diamètre, les autres échantillons sont prélevés sur de grosses pièces forgées de 500 à 800 mm de diamètre.

Les propriétés mécaniques à l'état initial sont données au tableau II.

Essais effectués

Les traitements thermiques ont été effectués sur les éprouvettes de résilience. Les températures d'austénitisation ont été de 950 et 1350 °C. La première température correspond à la température normale de trempe lors du traitement, la seconde reproduit les conditions régnant dans la zone de soudage.

La vitesse de refroidissement influence fortement la structure de transformation, et en conséquence les

TABLEAU I

Composition des aciers étudiés

Acier	Composition chimique en %						
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V
A: acier au Mo-V	0,09	0,29	0,57	0,50	<0,2	0,88	0,29
B: acier au Mo-V	0,17	0,45	0,64	0,47	0,42	0,81	0,30
C: acier au Cr-Mo-V	0,15	0,40	0,59	0,97	<0,2	0,88	0,38
D: acier au Cr-Ni-Mo	0,23	0,32	0,67	1,78	0,93	0,77	<0,1

TABLEAU II

Propriétés mécaniques à l'état initial

Acier	Limite d'élasticité kg/mm²	Résistance à la traction kg/mm²	Allongement à la rupture %	Contraction %	Résilience mkg/cm²
A	69,3	78,0	21,0	76,0	28,5/29,7
B	71,2	80,9	21,0	69,5	21,0/24,0
	71,8	80,7	22,0	68,5	23,2/18,4
C	63,7	75,2	21,6	58,5	17,8/21,6
	62,9	73,8	19,6	62,0	15,3/15,1
D	67,4	78,5	21,6	67,0	22,4/24,0
	65,7	79,7	19,6	61,0	16,8/18,2

processus de précipitation ultérieurs. Pour étudier l'influence de cette vitesse de refroidissement nous avons refroidi une partie des échantillons par trempe dans l'eau et l'autre partie par refroidissement à l'air calme.

La trempe à l'eau donne, dans le domaine critique de 800 à 500 °C une vitesse de refroidissement moyenne d'environ 75 °C/s et crée dans les aciers étudiés une structure principalement martensitique. Lors du refroidissement à l'air, la vitesse de refroidissement moyenne est de 2,5 °C/s, et la transformation crée principalement une structure ferritique et bainitique. Ces vitesses de refroidissement peuvent être comparées aux vitesses usuelles obtenues lors de la trempe à l'huile données au tableau III. La vitesse de refroidissement dépend du milieu trempant utilisé et du diamètre de la pièce. L'épaisseur des parois, la vitesse de soudage, l'apport de chaleur et la température de préchauffage jouent un rôle lors du soudage. Le tableau IV contient quelques exemples typiques de vitesses de refroidissement après soudage.

TABLEAU III

Vitesse de refroidissement lors de la trempe à l'huile (données de la littérature)

Diamètre de la pièce en mm		Vitesse de refroidissement moyenne entre 800 et 500 °C au centre de la pièce
28	[8]	15 °C/s
48	[8]	8,3 °C/s
95	[8]	3 °C/s
250	[9]	0,56 °C/s
500	[9]	0,15 °C/s

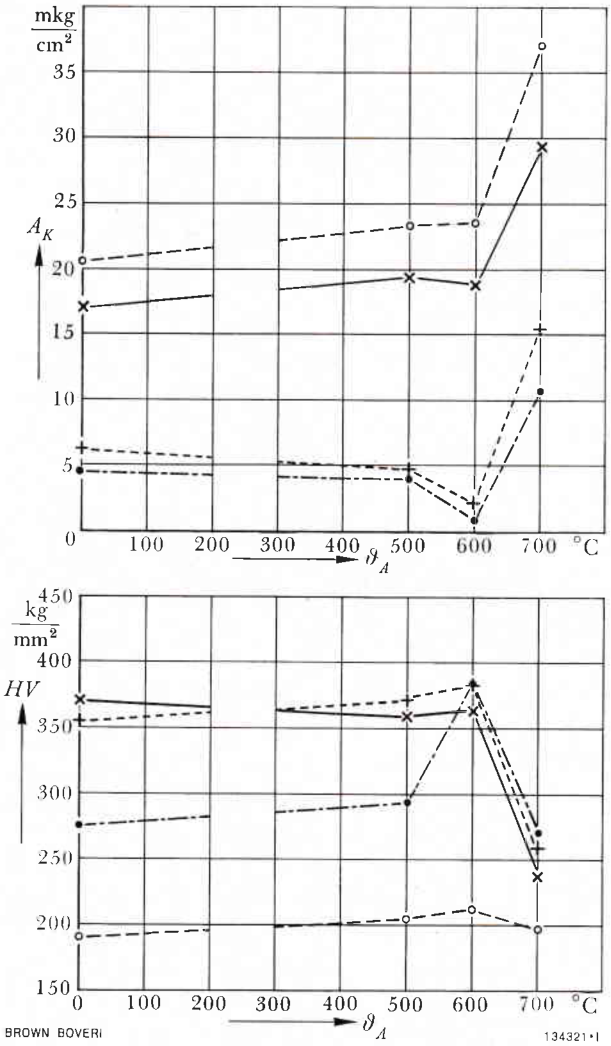


Fig. 1. – Influence de la température de revenu sur la résilience et la dureté

Acier *A*

A_K = résilience (mkg/cm²)
HV = dureté Vickers (HV_5 kg/mm²)
ϑ_A = température de revenu (°C)

×——×	950 °C	→	Eau
o- - -o	950 °C	→	Air
+·····+	1350 °C	→	Eau
•-·-·•	1350 °C	→	Air

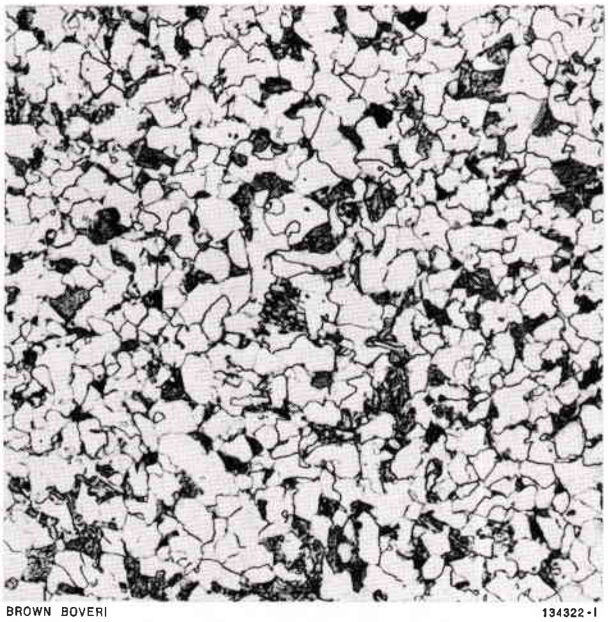


Fig. 2. – Structure microscopique de l'acier A (950 °C, air)
Microscope optique, grossissement: 200 ×

TABLEAU IV

Exemples de vitesses de refroidissement lors du soudage (données de la littérature)

Epaisseur de la paroi mm		Apport calorifique kWh/m	Température de préchauffage °C	Vitesse de refroidissement moyenne entre 800 et 500 °C °C/s
5	[10]	0,413	–	23,4
5	[10]	0,413	100	18,9
5	[10]	0,413	200	15,4
12,7	[10]	0,766	–	6,4
15	[11]	0,60	–	12,5
15	[11]	0,60	200	4,0
15	[11]	1,20	–	5,4
15	[11]	1,20	200	2,5

TABLEAU V

Traitement thermique et propriétés mécaniques des échantillons

Echantillon n°	Austénitisation 30 minutes Temp. °C	Milieu trempant	Revenu, 10 h, temp. °C	Résilience mkg/cm²		Dureté HV_5 kg/mm²	Résistance correspondante kg/mm²	Echantillon n°	Austénitisation 30 minutes Temp. °C	Milieu trempant	Revenu, 10 h, temp. °C	Résilience mkg/cm²		Dureté HV_5 kg/mm²	Résistance correspondante kg/mm²
A 1	950	Eau	–	16,3	17,6	372	124	*C* 1	950	Eau	–	6,1	8,3	458	152
A 2			500	18,7	20,5	359	119	*C* 2			500	2,7	5,9	429	142
A 3			600	16,3	20,5	370	123	*C* 3			600	5,3	5,7	421	139
A 4			700	29,3	29,6	240	80	*C* 4			700	11,7	12,8	260	86
A 5		Air	–	20,0	21,9	192	64	*C* 5		Air	–	6,3	6,4	303	100
A 6			500	22,4	24,9	206	69	*C* 6			500	2,7	2,8	324	108
A 7			600	22,1	25,6	213	71	*C* 7			600	0,5	0,7	378	125
A 8			700	35,2	39,7	198	66	*C* 8			700	6,4	7,1	259	86
A 9	1350	Eau	–	5,9	6,9	355	118	*C* 9	1350	Eau	–	7,7	8,3	501	173
A 10			500	3,2	6,0	373	124	*C* 10			500	2,7	5,3	421	139
A 11			600	2,1	2,7	333	127	*C* 11			600	2,0	2,0	447	148
A 12			700	13,9	16,8	260	87	*C* 12			700	10,8	14,3	291	96
A 13		Air	–	3,4	5,5	276	92	*C* 13		Air	–	8,0	10,8	302	100
A 14			500	3,9	4,7	295	98	*C* 14			500	0,8	1,3	369	122
A 15			600	0,8	1,1	384	127	*C* 15			600	0,9	1,3	394	130
A 16			700	5,6	6,0	273	91	*C* 16			700	4,0	7,2	291	96
B 1	950	Eau	–	12,3	12,8	395	130	*D* 1	950	Eau	–	9,1	10,7	466	154
B 2			500	8,7	8,7	377	125	*D* 2			500	7,9	8,0	398	131
B 3			600	7,5	9,1	393	130	*D* 3			600	17,3	18,9	316	104
B 4			700	20,8	23,5	270	89	*D* 4			700	25,3	25,3	214	71
B 5		Air	–	9,3	11,1	257	85	*D* 5		Air	–	8,0	8,3	356	117
B 6			500	11,1	14,9	236	79	*D* 6			500	3,7	5,1	351	116
B 7			600	10,8	9,3	266	88	*D* 7			600	6,8	9,1	309	102
B 8			700	14,9	18,0	235	76	*D* 8			700	19,3	20,5	228	72
B 9	1350	Eau	–	4,0	4,5	476	157	*D* 9	1350	Eau	–	6,7	9,5	476	157
B 10			500	3,3	4,3	403	133	*D* 10			500	4,0	6,7	408	135
B 11			600	1,5	2,1	421	139	*D* 11			600	5,1	6,1	354	117
B 12			700	14,4	13,3	297	98	*D* 12			700	24,3	25,9	241	80
B 13		Air	–	6,8	7,2	282	93	*D* 13		Air	–	6,9	6,9	362	120
B 14			500	4,3	5,7	287	95	*D* 14			500	2,9	3,5	379	125
B 15			600	0,8	1,1	377	125	*D* 15			600	3,2	4,4	348	115
B 16			700	3,6	4,7	286	94	*D* 16			700	11,2	15,2	237	78

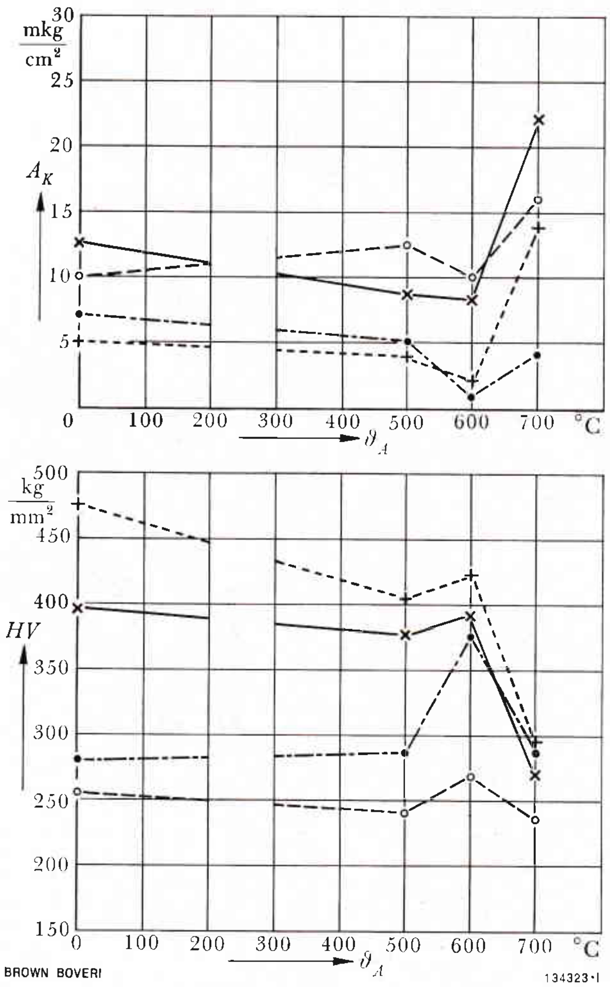


Fig. 3. – Influence de la température de revenu sur la résilience et la dureté

Acier *B*

A_K = résilience (mgk/cm²)
HV = dureté Vickers (HV_5 kg/mm²)
ϑ_A = température de revenu °C

×———× 950 °C ——→ Eau
o------o 950 °C ——→ Air
+·········+ 1350 °C ——→ Eau
•—·—·—• 1350 °C ——→ Air



Fig. 4. – Structure microscopique de l'acier B (950 °C, air)
Microscope électronique, grossissement: 20 000 ×

La vitesse de refroidissement dans l'eau de nos éprouvettes ne se rencontre donc qu'approximativement lors de la trempe d'objets minces ou lors du soudage sous faible apport de chaleur. La vitesse beaucoup plus faible obtenue dans l'air calme correspond à celle au centre d'une pièce de 110 mm de diamètre trempée à l'huile ou dans la zone de soudage d'une tôle de 15 mm soudée avec un apport de chaleur de 1,2 kWh/m et ayant été préchauffée à 200 °C.

Nous avons examiné, pour chaque variante (deux températures d'austénitisation et deux vitesses de refroidissement), deux échantillons refroidis directement. D'autres échantillons ont été examinés après un revenu de 10 heures à 500, 600 et 700 °C.

Les examens ont été effectués sur des éprouvettes de résilience. On a fait également des mesures de dureté et des examens microscopiques (optiques et électroniques). Ces derniers sont faits au laboratoire de microscopie électronique selon la technique du biodène – carbone combinée [12].

Discussion des résultats expérimentaux

Les traitements thermiques effectués et les résultats des essais mécaniques sont donnés dans le tableau V. La variation de la résilience et de la dureté en fonction de la température de revenu est représentée sur les figures 1, 3, 8 et 11. On peut tirer de ces courbes les relations existant entre le type d'alliage et la trempabilité. Ces relations sont examinées plus en détail plus loin, conjointement avec l'interprétation des micrographies.

Acier A

Les propriétés mécaniques dépendent fortement de la température d'austénitisation (cf. fig. 1). A 950 °C, on obtient une bonne ténacité pratiquement indépendante de la dureté. Cette dernière est fortement dépendante de la vitesse de refroidissement. Si l'on refroidit lentement, on n'obtient qu'une faible dureté (et faible résistance à la traction), en conséquence, il n'est pas possible de tremper de grosses pièces à cœur. Lorsque la température d'austénitisation est élevée, la ténacité diminue fortement. Les éprouvettes refroidies lentement et ayant subi un revenu à 600 °C montrent une précipitation particulièrement forte. Comme déjà publié [1], la différence essentielle entre les échantillons austénitisés à 950 °C et 1350 °C réside, outre la solubilisation complète des carbures de vanadium, dans le changement de l'inertie de transformation. Après austénitisation à 950 °C, la structure comporte de la ferrite, bordée d'eutectoïde et de la bainite (fig. 2). Une partie du molybdène et du vanadium est présente sous forme de carbures. D'autre part, la structure de l'acier chauffé à une température d'austénitisation élevée est purement bainitique. Tout le molybdène et le vanadium sont en solution, ce qui amène une forte précipitation de carbure de vanadium VC aux températures de 550 à 650 °C.

Acier B

La figure 3 montre que l'augmentation de la teneur en carbone entraîne principalement une diminution de la résilience des échantillons austénitisés à 950 °C. En général, la dureté est un peu plus élevée, mais la trempabilité est encore mauvaise.

Les échantillons chauffés à 950 °C et trempés à l'eau ne montrent que peu de précipitations. Comme pour l'acier *A*, des échantillons d'acier *B* chauffés à 950 °C et refroidis à l'air montrent même avant revenu des précipitations fines de VC souvent disposés en bandes dans la ferrite, à côté du Fe_3C en gros grains de la bainite (fig. 4). Un revenu à 600 °C ne modifie en rien la ferrite; la bainite est partiellement solubilisée et on remarque des fines précipitations de VC. Nous avons constaté les mêmes phénomènes pour l'acier *A*; cependant, comme dans ce cas la teneur en carbone est plus élevée, la quantité de bainite formée est plus grande (fig. 5) et donc l'augmentation de dureté plus prononcée.

La trempe à l'eau d'échantillons chauffés à 1350 °C produit une plus grande dureté, bien que la structure montre de la martensite et une grande quantité de bainite inférieure (fig. 6). Le revenu à 600 °C solubilise le fin précipité de Fe_3C. Simultanément, un fin précipité de VC se forme (fig. 7) qui

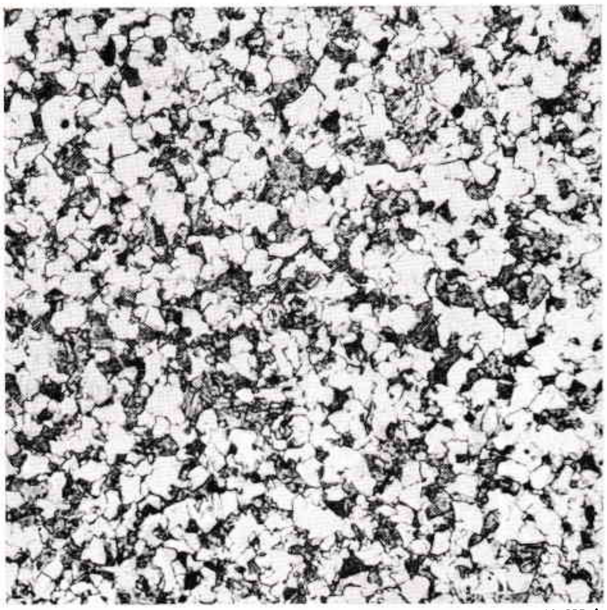


Fig. 5. – Structure microscopique de l'acier B (950 °C, air)

Microscope optique, grossissement: 200 ×

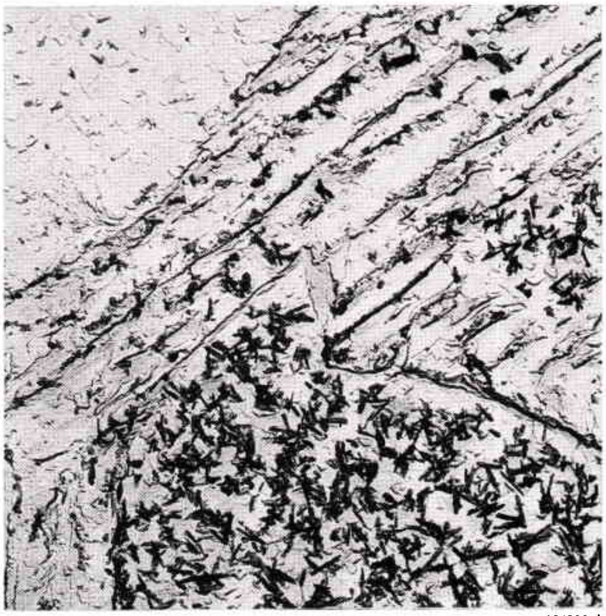


Fig. 6. – Structure microscopique de l'acier B (1350 °C, eau)

Microscope électronique, grossissement: 20000 ×

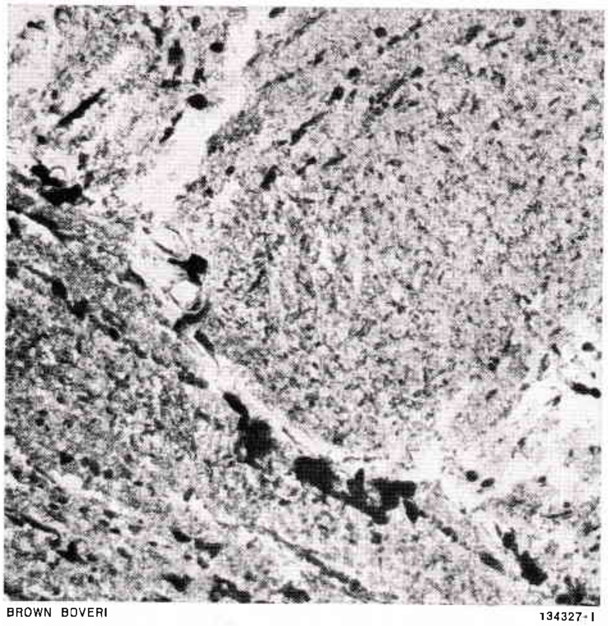


Fig. 7. – Structure microscopique de l'acier B (1350 °C, eau, suivi de 10 h à 600 °C)

Microscope électronique, grossissement: 20000 ×

compense partiellement la perte de dureté due à la décomposition de la martensite. Un revenu à 700 °C agglomère le VC, ce qui diminue la dureté et augmente la ténacité.

L'effet durcissant du précipité de VC est marqué très clairement sur les échantillons refroidis à l'air. Ceux-ci montrent une bainite grossière et une dureté assez faible. Le revenu à 600 °C cause une précipitation responsable d'un maximum marqué de la dureté associé à une mauvaise résilience.

Acier C

Cet acier se distingue de l'acier *B* uniquement par sa teneur en chrome plus élevée, ce qui lui donne une meilleure trempabilité (fig. 8).

On obtient, après chauffage à 950 °C et trempe à l'eau, une dureté un peu plus élevée et une ténacité un peu plus faible que celles de l'acier *B*. L'effet de précipitation est dans ce cas si faible qu'il est masqué par la décomposition de la martensite. Le refroidissement à l'air produit une structure bainitique ne contenant que quelques îlots de ferrite (fig. 9). En conséquence on a, en plus d'une dureté initiale plus grande, une plus grande propension au durcissement par précipitation que pour les aciers *A* et *B*. Au

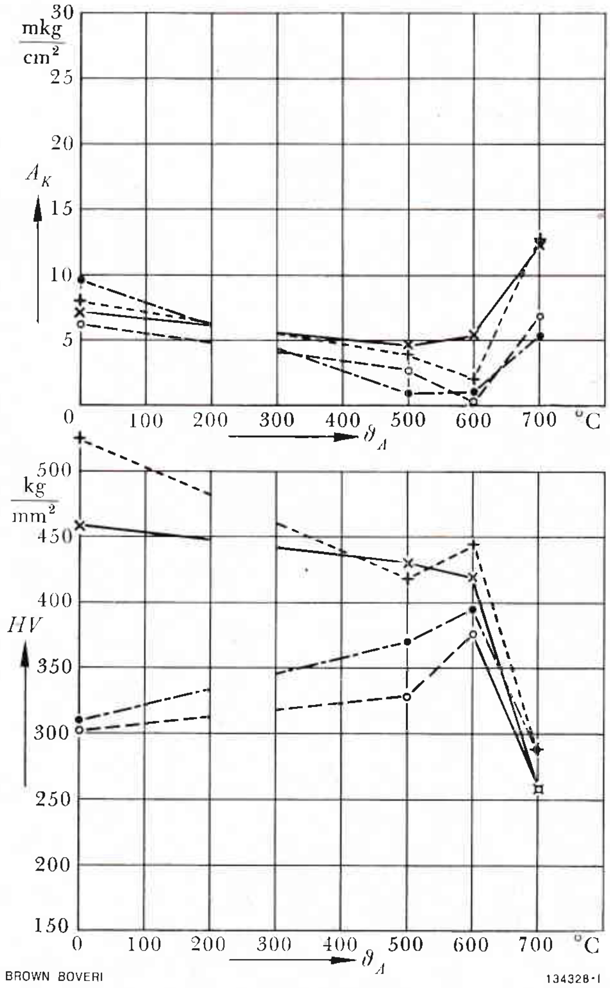


Fig. 8. – Influence de la température de revenu sur la résilience et la dureté

Acier *C*

A_K = résilience (mkg/cm²)
HV = dureté Vickers (HV_5 kg/mm²)
ϑ_A = température de revenu (°C)

×———×	950 °C	→ Eau
o------o	950 °C	→ Air
+·········+	1350 °C	→ Eau
•–·–·–·•	1350 °C	→ Air

milieu d'une grosse pièce forgée, on trouvera donc une plus grande résistance et aussi une plus faible résilience.

A haute température d'austénitisation, l'acier *C* se comporte comme l'acier *B*. La trempe à l'eau ou à l'air provoque une forte précipitation que l'on reconnaît à la dureté et sur les photographies prises au microscope électronique (fig. 10). Lorsque l'on dépasse 600 à 650 °C lors du revenu, la résilience augmente cependant rapidement.

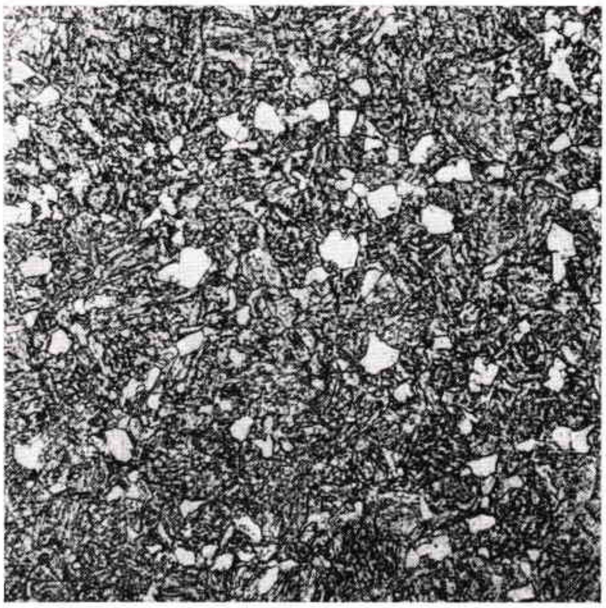


Fig. 9. – Structure microscopique de l'acier C (950 °C, air)

Microscope optique, grossissement: 200 ×

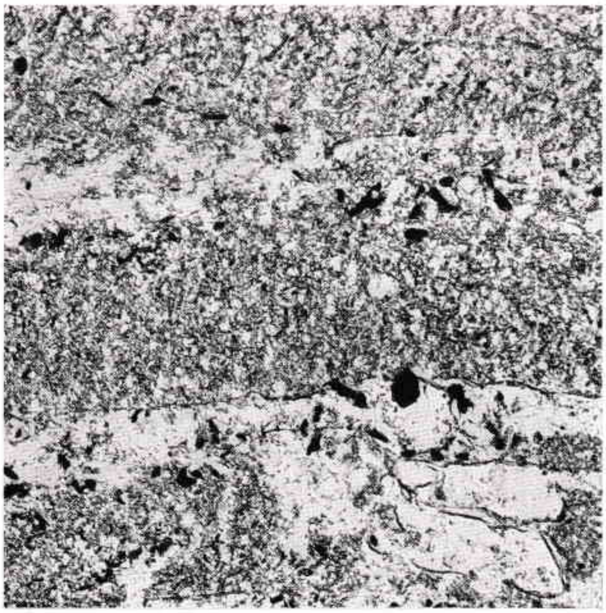


Fig. 10. – Structure microscopique de l'acier C (1350 °C, eau, suivi de 10 h à 600 °C)

Microscope électronique, grossissement: 20000 ×

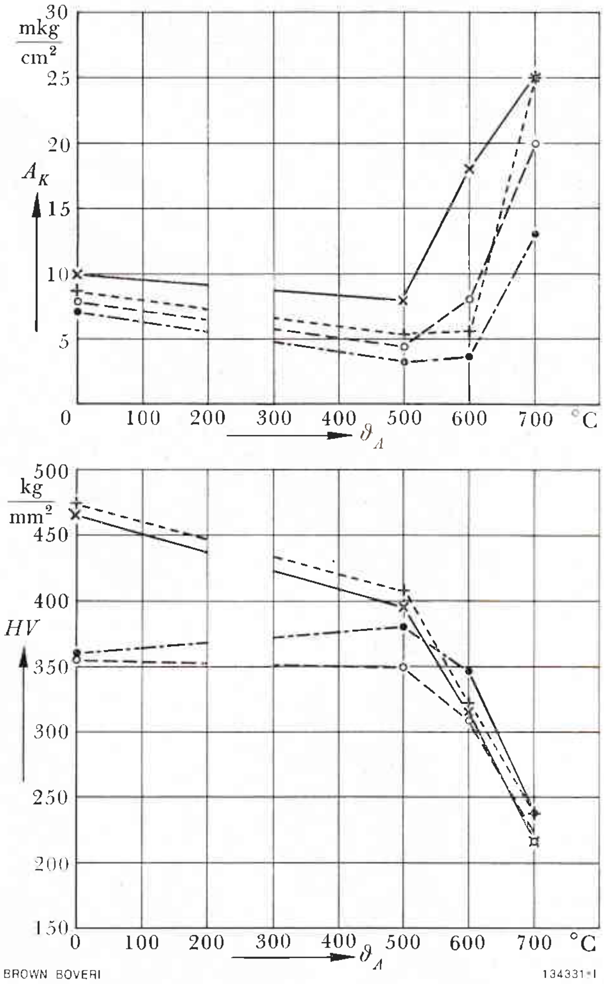


Fig. 11. – Influence de la température de revenu sur la résilience et la dureté

Acier *D*

A_K = résilience (mkg/cm²)

HV = dureté Vickers (HV_5 kg/mm²)

ϑ_A = température de revenu (°C)

×———×	950 °C	——→ Eau
o- - - - -o	950 °C	——→ Air
+·········+	1350 °C	——→ Eau
•–·–·–·•	1350 °C	——→ Air

Acier D

Le comportement au revenu de cet acier exempt de vanadium diffère essentiellement de celui des trois autres aciers décrits plus haut (fig. 11). Le durcissement par précipitation entre 500 et 650 °C manque, ce qui donne une mauvaise résistance à l'adoucissement. La plus faible diminution de la résilience est également due ici aux fines précipitations de carbures.

La trempe à l'eau des échantillons chauffés à 950 et 1350 °C produit également de la martensite et de la bainite avec des fins cristaux en forme d'aiguille de Fe_3C (fig. 12). Le revenu à 500 °C fait apparaître, outre les carbures bainitiques supérieurs, des carbures grossiers dans les zones initialement martensitiques

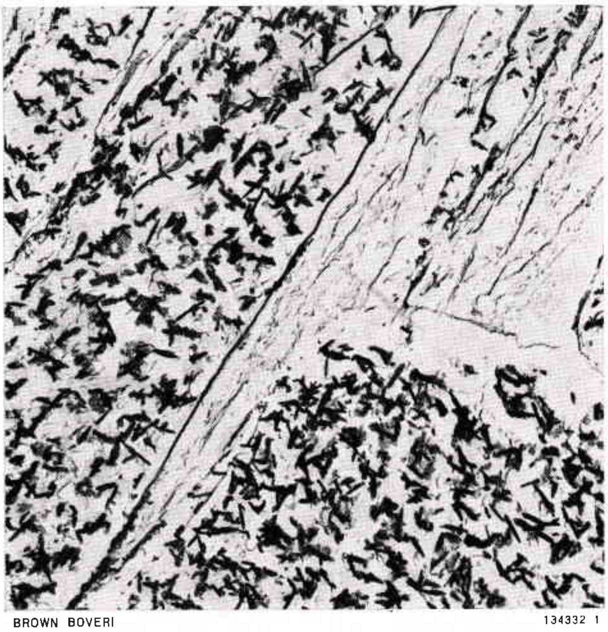


Fig. 12. – Structure microscopique de l'acier D (1350 °C, eau)

Microscope électronique, grossissement: 20000 ×

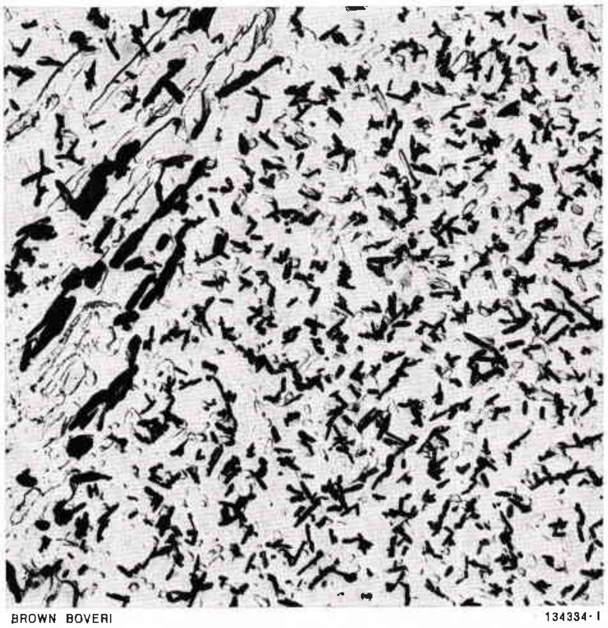


Fig. 14. – Structure microscopique de l'acier D (1350 °C, eau, suivi de 10 h à 600 °C)

Microscope électronique, grossissement: 20000 ×



Fig. 13. – Structure microscopique de l'acier D (1350 °C, eau, suivi de 10 h à 500 °C)

Microscope électronique, grossissement: 20000 ×

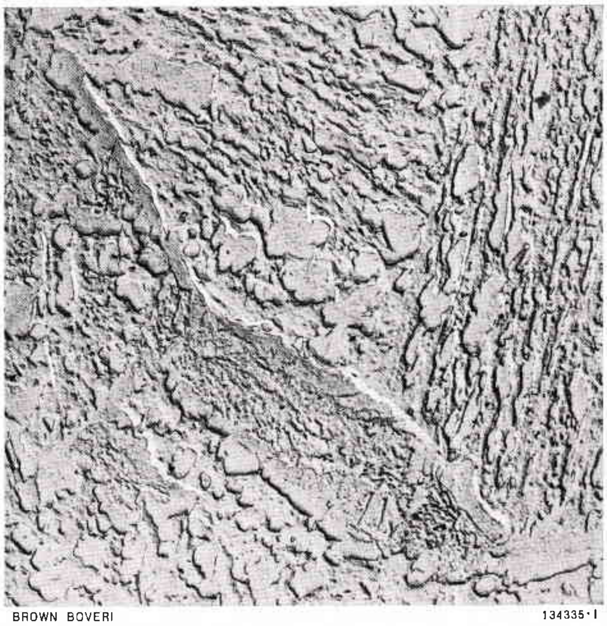
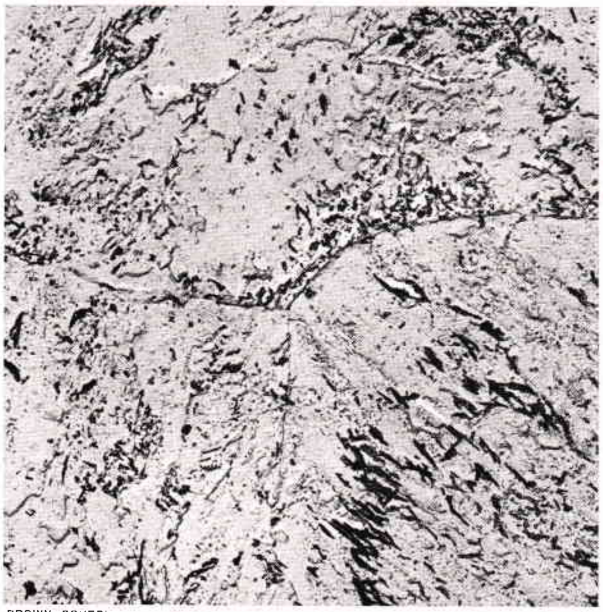


Fig. 15. – Structure microscopique de l'acier D (950 °C, air)

Microscope électronique, grossissement: 4000 ×

(fig. 13). Contrairement à ce qui se passe pour les aciers au vanadium, les carbures bainitiques ne se solubilisent pas à 600 °C. On observe plutôt un grossissement général des deux types de carbure (fig. 14). La température d'austénitisation est sans influence sur la dureté, mais les échantillons portés à plus haute température sont en général moins tenaces, ce qui est probablement lié à la grosseur des grains.



BROWN BOVERI 134336 • I

Fig. 16. – Structure microscopique de l'acier D (950 °C, air, suivi de 10 h à 600 °C)

Microscope électronique, grossissement: 4000 ×

Le refroidissement à l'air des échantillons chauffés à l'une ou l'autre température d'austénitisation produit de la bainite. La bainite supérieure comporte des carbures grossiers, la bainite inférieure des fines aiguilles (fig. 15). L'augmentation de la température de revenu cause la solubilisation des carbures grossiers, avec formation et croissance de carbures dispersés d'abord sous forme d'aiguilles, puis de sphères (fig. 16).

Discussion des résultats

Sur la base des résultats obtenus, on peut comparer selon différents points de vue les quatre types d'acier étudiés.

Les essais avec austénitisation à 950 °C donnent des renseignements sur la trempabilité de grosses pièces forgées, sur la résistance à l'adoucissement et sur le danger de fragilisation lors du revenu, par suite de durcissement par précipitations.

Les essais avec austénitisation à 1350 °C montrent le comportement de ces aciers lors du recuit après soudage.

Trempabilité

L'acier *A*, bas carbone et chrome, est mal trempable. Même lors du refroidissement à l'air, qui correspond du point de vue de la vitesse à celle obtenue au centre d'une pièce de 110 mm de diamètre lors d'une trempe à l'huile, on obtient seulement une résistance d'environ 60 kg/mm².

L'acier *B* avec une teneur en carbone élevée montre une légère, l'acier *C* une plus grande amélioration de la trempabilité, qu'il faut attribuer à l'augmentation de la teneur en chrome. Pour ce dernier acier, le revenu à 650 °C fait disparaître les différences dues à la trempe à l'eau ou à l'air.

Cet effet se remarque déjà dès 600 °C pour l'acier *D* qui est en conséquence bien trempable.

Résistance à l'adoucissement

La résistance à l'adoucissement des aciers *A*, *B* et *C* au vanadium est sans aucun doute meilleure que celle de l'acier *D* au chrome, nickel et molybdène. Ceci permet une température de revenu plus élevée lors du traitement thermique (700 à 720 °C au lieu de 640 à 660 °C pour l'acier *D*) et une température d'utilisation également plus élevée.

Danger de fragilisation lors du revenu

Le durcissement par précipitations des aciers au vanadium est lié à une fragilisation (diminution de la résilience) lors du revenu à 550–650 °C. Nos essais montrent que cette fragilisation est la plus élevée pour l'acier *C*. Cette fragilisation disparaît par un revenu aux températures usuelles (au-dessus de 700 °) et le comportement des pièces forgées correctement traitées n'est pas défavorablement influencé.

Danger de fissuration dans les zones de transition de soudage lors du recuit

Les zones affectées thermiquement le long des cordons de soudage deviennent très chaudes et selon les dimensions de la pièce, les apports de chaleur et les températures de préchauffage, le refroidissement s'effectue différemment. D'après les résultats obtenus, il existe un danger marqué de fragilisation dans le domaine de température de 500 à 650 °C pour les trois aciers *A*, *B* et *C* contenant du vanadium, et ce indépendamment de la vitesse de refroidissement après austénitisation. L'augmentation de la fragilisation causée par la précipitation est en relation avec

la solubilisation du carbure de vanadium. Bungardt, Kind et Oelsen [13] indiquent que la solubilisation du VC n'est complète que vers 1100 à 1200 °C.

G. Faber et C.M. Maggi [14] ont montré que dans le cas de cette fragilisation, il ne s'agit pas seulement d'une plus faible résilience, mesurée à la température ambiante après revenu dans le domaine critique de température, mais encore d'une diminution de la déformabilité (allongement de fluage) à cette température (environ 600 °C). Ce phénomène est à attribuer au blocage des dislocations par des fins germes de carbure de vanadium.

Lors du recuit pour l'élimination des contraintes, la zone voisine du cordon de soudage doit inévitablement, dans le cas des aciers au vanadium, passer par cette température de fragilisation. Dans certains cas défavorables, certains endroits de cette zone voisine du cordon de soudage se trouvent sous une tension qui ne peut s'annuler par suite de la mauvaise déformabilité du matériau: des fissures peuvent ainsi se créer. L'expérience pratique montre que ce danger peut être fortement diminué en restreignant la largeur de la zone soudée, en évitant les entailles et en chauffant rapidement lors du recuit.

L'acier *D* au chrome–nickel–molybdène n'est pas sujet à cette fragilisation; en conséquence, le danger de fissuration lors du recuit de pièces soudées n'existe pas.

(T.S.) EDMUND SZABÓ

Bibliographie

[1] E. SZABÓ: Contribution à l'étude des phénomènes de précipitation dans les aciers contenant du vanadium. *Rev. Brown Boveri*, vol. 49 (1962), n° 11/12, p. 532 à 543.

[2] F. WEVER, A. ROSE, W. PETER: Umwandlungsverhalten und Anlassbeständigkeit von Stählen mit sonderkarbidbildenden Legierungselementen, dargestellt am Beispiel eines Vanadinstahles. *Arch. Eisenhüttenwesen*, vol. 21 (1950), n° 11/12, p. 367 à 380.

[3] K. KUO: Alloy Carbides Precipitated during the Forth Stage of Tempering. *J. Iron Steel Inst.*, vol. 184 (1956), n° 11, p. 258 à 268.

[4] A. SCHRADER, A. ROSE, L. RADEMACHER, W. PITSCH: Gefügeuntersuchung zur Aufklärung der Konstitution von Stählen mit höheren Gehalten an sonderkarbidbildenden Legierungsstoffen. *Arch. Eisenhüttenwesen*, vol. 28 (1957), n° 8, p. 461 à 468.

[5] E. SMITH, J. NUTTING: The Tempering of Low-alloy Creep-resistant Steels containing Chromium, Molybdenum and Vanadium. *J. Iron Steel Inst.*, vol. 187 (1957), n° 12, p. 314 à 329.

[6] A.K. SEAL, R.W.K. HONEYCOMBE: Carbid Precipitation in several Steels containing Chromium and Vanadium. *J. Iron Steel Inst.*, vol. 188 (1958), n° 1, p. 9 à 15.

[7] K.J. IRVINE, F.B. PICKERING: The Tempering Characteristics of Low-carbon.Low-alloy Steels. *J. Iron Steel Inst.*, vol. 194 (1960), n° 1, p. 137 à 153.

[8] F. WEVER, A. ROSE: Atlas zur Wärmebehandlung der Stähle. 1954. Stahleisen m.b.H. Düsseldorf.

[9] MARIANESCHI, PAPULI, SALINETTI: Einige neue Ergebnisse der Wärmebehandlung von Rotoren aus legiertem Stahl. *Stahl und Eisen*, prochainement.

[10] F. BURAT, W. HOFMANN: Beitrag zur Schweissbarkeit unlegierter und niedriglegierter Bau- und Vergütungsstähle. *Schweissen und Schneiden*, vol. 14 (1962), n° 7, p. 289 à 299.

[11] R. MÜLLER: Anwendung von ZTU-Schaubildern in der Schweisspraxis. *Schweissen und Schneiden*, vol. 12 (1960), n° 7, p. 309 à 317.

[12] W. HUGI: Le microscope électronique appliqué à l'étude des matériaux. *Rev. Brown Boveri*, vol. 49 (1962), n° 11/12, p. 569 à 575.

[13] K. BUNGARDT, K. KIND, W. OELSEN: Die Löslichkeit des Vanadinkarbides in Austenit. *Arch. Eisenhüttenwesen*, vol. 27 (1956), n° 1, p. 61 à 66.

[14] G. FABER, C.M. MAGGI: Rissbildung in ausscheidungshärtenden Werkstoffen beim Glühen nach dem Schweissen. *Arch. Eisenhüttenwesen*, vol. 36 (1965), n° 7, p. 497 à 500.

Le comportement des caoutchoucs vulcanisés soumis à une compression constante

678.4.028:539.383

Le comportement des élastomères sous compression constante permet de juger de la qualité de ceux-ci pour leur utilisation comme joints. Les essais normalisés usuels, de courte durée, ne donnent pas d'indications sur le comportement en service prolongé. L'auteur décrit ici une méthode permettant, au moyen d'un essai de courte durée, de juger de la qualité des élastomères courants.

Généralités

Pour juger des qualités des élastomères vulcanisés, il importe de connaître leurs propriétés viscoélastiques. La propriété la plus importante est la déformation rémanente après déformation constante D_b (compression set). Cette propriété donne de bons renseignements sur le comportement plastique, ce qui est très important pour l'utilisation de produits vulcanisés comme joints.

D_b est déterminé dans les conditions données au tableau I et se calcule selon la formule:

$$\% D_b = \frac{h_0 - h_{30}}{h_0 - h_D} \cdot 100$$

où:

D_b = déformation rémanente en %

h_0 = hauteur initiale de l'éprouvette cylindrique en mm

h_D = hauteur après essai de l'éprouvette cylindrique, en mm

h_{30} = hauteur de l'éprouvette cylindrique, 30 minutes après l'essai de déformation

Les informations techniques et les prescriptions de livraison contiennent en général ce paramètre mesuré au moyen d'essais de courte durée, par exemple 24 ou 72 heures. On admet souvent que ces données suffisent pour qualifier le comportement viscoélastique d'un produit donné. Lorsque l'on compare deux produits, on prend généralement celui qui a la plus faible déformation rémanente. Ce critère est insuffisant pour la pratique. Il est évident que des valeurs élevées inciteront à la prudence, et permettront d'éviter des mécomptes. Cependant même les valeurs faibles, qui indiquent un comportement viscoélastique favorable, ne sont pas toujours suffisantes pour juger du comportement dans le temps d'un élastomère.

Le jugement le plus sûr devrait reposer sur des essais de longue durée. Ces essais, longs et compliqués, ne peuvent être faits que rarement, et il n'est souvent pas possible d'en attendre les résultats. On renonce donc en général à ces essais pour effectuer des essais de laboratoire avec des éprouvettes standardisées. Les résultats de ces essais permettent un jugement relativement sûr et facilitent le choix entre diverses qualités; ceci diminue le risque de défaillances dans la pratique. Ce travail montre que l'on peut, en faisant quelques hypothèses, juger convenablement du comportement des élastomères vulcanisés par des essais de courte durée sur des éprouvettes normalisées.

Matériaux étudiés

Nous avons utilisé, pour nos essais, une série d'échantillons de qualités différentes, utilisées depuis de nombreuses années par la Société Brown Boveri. Leur composition ne nous est pas connue parce que même les fournisseurs les plus ouverts ne donnent au mieux que la composition de base. Pour l'utilisateur, il est cependant beaucoup plus important de connaître les propriétés des produits en service. C'est pour cette raison que l'on a pris pour les essais plusieurs qualités de dureté 50 à 80 IRHD (*I*nternational *R*ubber *H*ardness *D*egree, remplaçant Shore A) des élastomères suivants:

Elastomères	Désignation interne
Caoutchouc naturel	NR
Caoutchouc butyle	IIR
Caoutchouc au chloroprène	CR
Polyéthylène chloro-sulfoné	CSER
Caoutchouc nitrile	NBR
Caoutchouc uréthane	UR
Caoutchouc silicone (méthyl, vinyl, phényl)	SIR
Caoutchouc vinylidène propylène fluoré	FVPR

Prescriptions d'essais

On s'efforce actuellement d'unifier, dans le cadre international et national, les différentes méthodes d'essais.

Les diverses normes nationales mesurent selon le même principe (fig. 1) mais dans des conditions différentes. En conséquence, il n'est pas possible de comparer entre elles des valeurs obtenues selon des normes différentes.

On essaie donc, pour obtenir des résultats comparables et valables internationalement, de créer, par une recommandation ISO (*I*nternational *S*tandard *O*rganization) des conditions d'essai unifiées. Une proposition dans ce sens vient d'être présentée dans le document ISO 619. Les paramètres les plus importants sont résumés dans le tableau I et la figure 1.

Malheureusement, ce document est un compromis: on admet encore deux dimensions d'éprouvettes, ce qui est une source de confusions et d'incertitudes. Il est évident que pour des essais spéciaux, il faut aussi pouvoir utiliser des éprouvettes de dimensions non normalisées; ces dernières ne devraient, pourtant, être utilisées que pour des essais internes.

Exécution des essais

Nous avons exécuté des essais de courte et de longue durée, en respectant les paramètres recommandés par l'ISO (voir tableau I) et en utilisant l'éprouvette n° 1. La plus courte durée d'essai a été de 72 heures; nous avons travaillé aussi à d'autres températures que celles prévues dans la norme. Les faces en contact avec les plaques de pression et les échantillons n'ont pas été graissées, mais seulement essuyées à sec.

Discussion des résultats

L'interruption de la compression et le changement de température lors de mesures intermédiaires peuvent influencer les résultats expérimentaux. L'utilisation d'une éprouvette pour chaque point de mesure entraîne l'emploi d'un grand nombre d'appareils, d'étuves et d'éprouvettes. Les différences inévitables de degré de vulcanisation et de dimensions entraînent alors une plus grande dispersion des résultats. En conséquence nous avons examiné, par des essais parallèles, s'il était effectivement nécessaire de faire les essais avec une éprouvette par point de mesure. Le tableau II montre que tel n'est pas le cas: les courtes interruptions nécessitées par les mesures intermédiaires ne faussent pas sensiblement les résultats finals.

En outre, on peut constater également que les résultats ne diffèrent pratiquement pas selon que l'éprouvette a séjourné dans l'air ou dans une atmosphère protectrice (azote). Cette constatation est confirmée par les résultats obtenus avec les qualités de caoutchouc NR et NBR, qui sont particulièrement sensibles à l'oxydation (tableau II). En conséquence, nous avons pu négliger complètement l'influence de l'oxygène de l'air sur le vieillissement.

La déformation rémanente augmente de façon continue avec la durée de la sollicitation. Elle dépend de la nature de l'élastomère. Le paramètre le plus important est la température. Ceci est clairement visible sur la figure 2, où l'on voit que chaque élastomère possède une courbe de fluage caractéristique. Nous nous sommes efforcés, pour chaque type d'élastomère, de choisir des échantillons de composition moyenne. Nous avons renoncé à donner la dispersion des résultats parce que tous les échantillons n'ont pas été utilisés uniquement pour déterminer la déformation rémanente.

La figure 3 montre que si l'on trace les valeurs D_b tirées de la figure 2, pour des temps de sollicitation de 72 h et de 20 000 heures, en fonction de la température, on obtient des courbes caractéristiques pour chaque élastomère.

La déformation rémanente des élastomères est due à différentes causes. Outre le fluage proprement dit dû à la compression, il faut citer des transformations chimiques (polymérisations, cyclisation, ruptures de chaînes, etc.) qui sont importantes surtout aux températures élevées. Ces transformations moléculaires provoquent des modifications du volume et influencent également le fluage par suite d'empêchement

TABLEAU I

Conditions essentielles d'essai, tirées de la dernière recommandation ISO (Document ISO-DR 619)

Prescription d'essai		ISO-DR 619	
Dimension de l'éprouvette	N°	1	2
Diamètre *D*	mm	29,5 ±0,5	13,0 ±0,5
Hauteur *H*	mm	13,0 ±0,5	6,0 ±0,2
Force de mesure	g	85 ±2	
Déformation (constante)	%	25 ±3	
Durée de la déformation	h	72^{+0}_{-2}	24^{+0}_{-2}
Température de l'essai	°C	RT	70 ±1, 100 ±1, 150 ±2
Durée du repos	min	30 ±3	
Traitement des surfaces en contact	–	sèches, ou graissées à l'huile de silicone de viscosité 200 cSt	

TABLEAU II

Atmosphère			Air						N_2
Température		°C	23		70		100		100
Type d'essai			*U*	*R*	*U*	*R*	*U*	*R*	*R*
NR	durée (jours)	10	5	8	51	52	71	72	73
		30	7	9	62	64	78	79	80
		120	15	16	78	78	100	100	99
		360	22	23	88	91	–	–	–
NBR		10	14	12	–	–	24	25	27
		30	15	14	–	–	38	37	39
		120	17	18	–	–	64	60	63
		360	22	20	–	–	90	87	92

Comparaison de valeurs (en %) pour les qualités NR et NBR en utilisant soit un échantillon par mesure (*U*) soit un seul échantillon pour toute la durée de l'essai (*R*). Entreposage dans l'air ou l'azote (N_2) pendant diverses durées à différent températures.

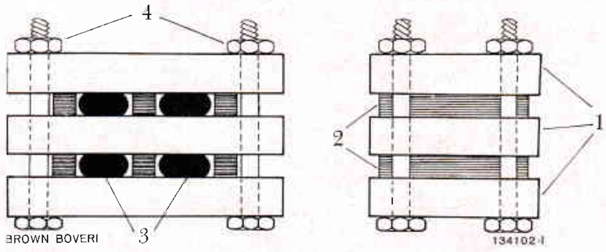


Fig. 1. – Montage expérimental pour la mesure de la déformation rémanente

1 = plaques de pression 3 = éprouvette
2 = pièces d'écartement 4 = boulons

stérique des chaînes glissant l'une sur l'autre, des déformations du réseau du polymère, etc. Ces transformations chimiques modifient également le coefficient de dilatation, ce qui a son influence lorsque l'on refroidit l'échantillon de la température d'essai à la température de mesure. En outre, les élasticités rémanentes jouent un rôle que nous n'expliquerons pas ici.

Toutes ces influences s'ajoutent l'une à l'autre. Il est difficile, surtout lorsque la déformation rémanente est faible, d'arriver à des conclusions sûres à propos du fluage. On obtient cependant des valeurs concordant bien avec la pratique lorsque l'on utilise les valeurs pour une déformation rémanente de 75 %. Nous avons donc introduit le nombre ϑ^{t}_{75} (°C) représentant la température à laquelle une déformation rémanente de 75 % est obtenue après un temps *t*. Ce nombre permet une classification des élastomères. Celle-ci est donnée par la figure 4 pour le comportement pendant des temps courts ou longs. On voit clairement que pour les élastomères usuels (NR, CSER, CR, IIR), il existe une relation entre les

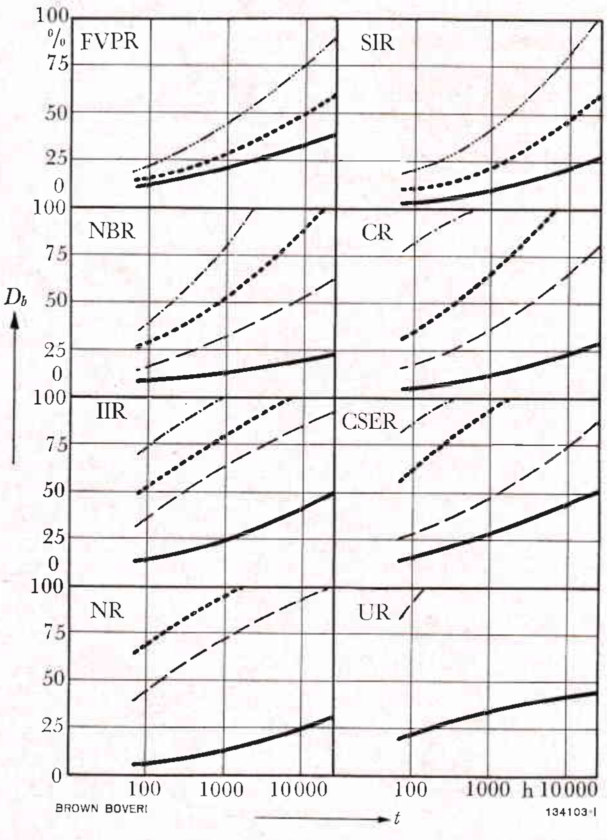


Fig. 2. – Déformation rémanente D_b% en fonction de la durée t (en heures) après essai aux températures

———— 23 °C ············ 100 °C
– – – – – 70 °C –·–·–·–· 125 °C
–·····–·····– 150 °C

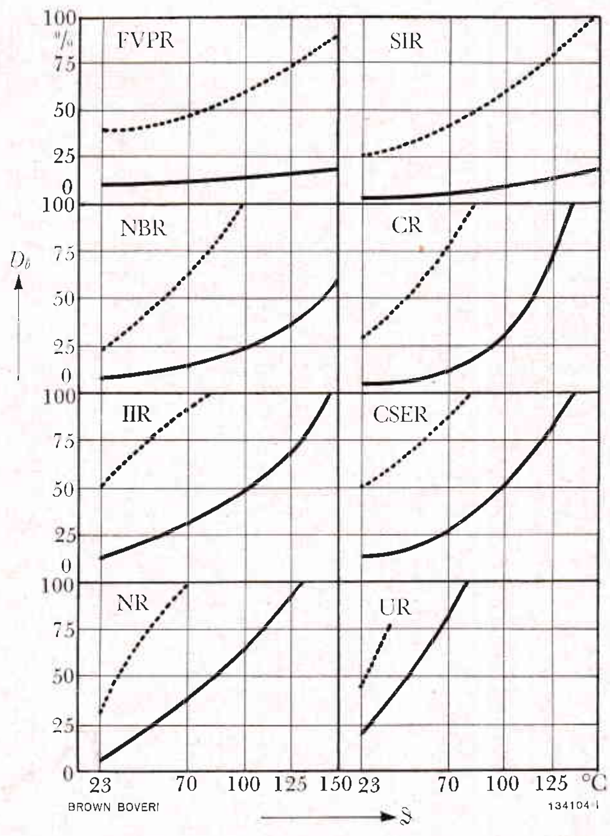


Fig. 3. – Déformation rémanente D_b% en fonction de la température ϑ (en °C) après une durée d'essai de

t_1 = 72 h ————
t_2 = 20000 h ....

valeurs pour $t_1 = 72$ h et $t_2 = 20\,000$, relation donnée par le rapport des nombres ϑ^{72}_{75} et ϑ^{20000}_{75} qui vaut approximativement 0,5. Cette relation n'est pas valable pour les très bons (FVPR, SIR) ou très mauvais (UR) élastomères.

Conclusions

La détermination de la déformation rémanente, par exemple d'après la recommandation ISO (cf. tableau I) ne permet pas de connaître le comportement d'un élastomère pendant des temps prolongés. Elle est cependant valable pour éliminer rapidement des produits dont la déformation rémanente est très élevée.

Dans certaines conditions, il est possible d'arriver à des conclusions suffisamment sûres en déterminant la température pour laquelle cette déformation rémanente atteint 75 %. Si l'on connaît le type d'élastomère, on peut, en consultant la figure 4, estimer le domaine de température où ce produit pourra être utilisé pendant des temps, même longs, donnés. Le procédé décrit ici est utile pour rechercher le type de caoutchouc qu'il convient d'utiliser.

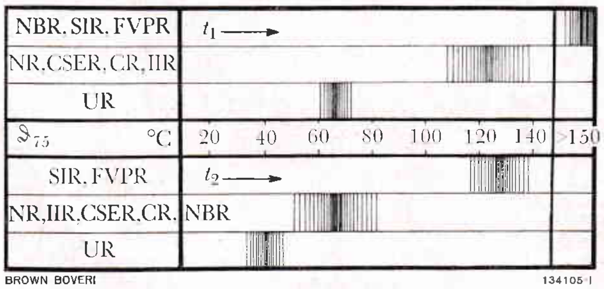


Fig. 4. – Classification des élastomères et comparaison des domaines d'utilisation probables, d'après les valeurs de la figure 3 pour 72 et 20 000 heures de service

Le critère est la température ϑ_{75} pour laquelle la déformation rémanente est de 75%. Dans chaque groupe, les élastomères sont classés selon ϑ_{75} croissant.

(T.S.) TASSILO SCHMOLLINGER

Liquides ininflammables pour circuits hydrauliques

621-522:532

Dix années d'expérience ont montré que, exception faite de difficultés initiales, l'utilisation des liquides ininflammables à base d'esters phosphoriques pour circuits hydrauliques donne de bons résultats pour autant que l'on élimine en continu les produits de décomposition. La meilleure façon d'effectuer cette purification consiste à monter un filtre absorbant chargé de terre à foulon en parallèle avec la conduite de retour. Le traitement continu d'une partie du liquide pour circuit hydraulique par le filtre n'est pas à considérer seulement comme une «régénération continue». Il constitue en outre une protection véritable du liquide encore intact contre une décomposition accélérée. Ceci est obtenu lorsque le filtre à terre à foulon est toujours en service et que l'indice de neutralisation est maintenu à une valeur peu élevée. Les liquides pour circuits hydrauliques qui ont, à la livraison, une faible résistance à l'hydrolyse, contiennent des impuretés facilement saponifiables que l'on peut éliminer par passage sur de la terre à foulon. Ceci augmente en conséquence la résistance à l'hydrolyse du liquide pour circuits hydrauliques. L'utilisation d'une terre à foulon du type Attapulgite n'influence pas défavorablement les autres propriétés des liquides envisagés. Les cartouches filtrantes doivent être remplacées périodiquement, sans pour cela interrompre la marche de l'installation.

Introduction

La recherche de rendements meilleurs et les restrictions sur le volume de la turbine ont conduit à des températures de vapeur qui sont beaucoup plus élevées que les températures d'inflammation des huiles de graissages et de circuits hydrauliques à base d'huiles minérales. Le danger existe donc que, par suite d'un manque d'étanchéité aux organes de réglage, l'huile sous pression du circuit hydraulique soit projetée sur des tuyauteries ou armatures portées à haute température et qu'elle cause un incendie qui peut endommager ou mettre hors de service toute l'installation.

La possibilité de tels incidents a donné lieu à diverses modifications au point de vue de la construction. On a également séparé les circuits hydrauliques des circuits de graissage et on utilise des huiles synthétiques ininflammables pour les circuits hydrauliques. Pour des raisons tant théoriques que pratiques, on s'est limité à l'emploi de composés à base d'esters phosphoriques. Dans cet exposé, nous traiterons de ces composés.

Structure et propriétés des liquides ininflammables pour circuits hydrauliques

Les produits de base considérés ici correspondent à la formule générale

$$O=P \begin{array}{l} -OR_1 \\ -OR_2 \\ -OR_3 \end{array}$$

Ce sont donc des esters de l'acide phosphorique; R_1, R_2 et R_3 sont des groupes organiques liés à l'acide phosphorique par leur fonction alcool. R_1, R_2 et R_3 peuvent être identiques ou différents: dans ce dernier cas, on a un ester mixte. Les liquides pour circuits hydrauliques de turbines à vapeur sont en général des esters simples ou mixtes phosphoriques du crésol, du phénol ou du xylénol. On utilise aussi des esters mixtes aryl-alkyliques. En outre, on ajoute aussi souvent des composés aromatiques chlorés aux esters phosphoriques.

Le comportement physique et chimique de ces liquides dépend de leur nature, c'est-à-dire des groupements R_1 à R_3. En général, à viscosité égale, les esters phosphoriques diffèrent des huiles minérales non seulement par leur ininflammabilité mais aussi par leur plus faible tension de vapeur et leur meilleure résistance à l'oxydation. Par contre, il s'est avéré que

leur stabilité thermique est plus faible que celle des huiles minérales. La variation de viscosité en fonction de la température peut être influencée par le choix de groupements convenables de l'ester, elle est toujours plus forte que pour des huiles minérales. Toutefois, dans l'application aux turbines à vapeur, cet inconvénient est mineur parce que la température des circuits hydrauliques est pratiquement constante en service. Nous ne nous étendrons pas sur les autres propriétés physiques et leur contrôle, ces sujets faisant l'objet d'une abondante littérature [1 à 3][1].

En pratique, on ajoute aux esters phosphoriques des additifs destinés à améliorer le comportement de ces liquides.

Ces additifs sont:

1. Des inhibiteurs d'oxydation capable de protéger le produit contre la dégradation par oxydation.
2. Des inhibiteurs de corrosion destinés à protéger les tuyauteries et armatures contre une attaque par les acides produits par le vieillissement ou par absorption d'eau.
3. Additifs pour améliorer l'indice de viscosité du liquide («VI-Improver»).
4. Additifs anti-mousse et anti-émulsifiant
5. éventuellement, additif pour abaisser le point de durcissement.

Les fabricants de ces produits ininflammables ont donc fait leur possible pour conférer à ces produits, outre leur ininflammabilité, le maximum de sécurité d'emploi. C'est la pratique seule qui peut montrer si ces mesures sont suffisantes. Ce travail rend compte de notre expérience en ce domaine.

Comportement et traitement en service des liquides ininflammables pour circuits hydrauliques

Depuis plus de dix ans les circuits de réglage des turbines de grande puissance Brown Boveri sont remplis de liquides synthétiques ininflammables à base d'ester phosphorique. Les premiers résultats ne furent pas très satisfaisants. Ceci était dû au fait que la résistance à la température et à l'hydrolyse ne semblait pas correspondre à notre attente. La très forte augmentation de l'indice de neutralisation qui, dans des installations travaillant dans des conditions particulièrement défavorables, atteignait des valeurs de 1 mg KOH/g après seulement 10000 heures de service en était un signe particulièrement net. Si un indice de neutralisation élevé ne signifie pas nécessairement que le liquide est impropre à l'utilisation, comme par exemple dans le cas d'une huile minérale où l'on redoute la formation de boues, il faut néanmoins compter avec le danger d'une corrosion des parties métalliques du circuit hydraulique. Ceci non seulement parce qu'il y a formation d'acide phosphorique, mais également formation de composés organiques fortement acides tels des phénols, crésols, etc., très corrosifs.

Une acidité notable est indésirable pour une autre raison: en présence d'eau (par exemple de la vapeur) la décomposition par hydrolyse de l'ester phosphorique est catalysée par les acides. C'est pour cette raison que l'on a cherché des moyens de se rendre maître de l'acidification du liquide pour circuits hydrauliques en service. Cet objectif semble atteint lorsque l'on traite en continu la charge de liquide par de la terre à foulon. Cette terre, qui est un minéral naturel du type Attapulgite, de granulométrie 30/60 mesh est placée dans un filtre monté en parallèle. Ce filtre est suivi d'un filtre à cellulose. Environ 10 % du débit total passe par ces filtres. Le traitement en continu possède les avantages suivants sur un traitement discontinu: les arrêts nécessaires au remplacement du liquide sont évités, le liquide est toujours propre et l'indice d'acidité reste faible. En outre, on peut admettre que le filtre à terre à foulon, ainsi que le filtre à cellulose, peuvent retenir des quantités appréciables d'eau et qu'en conséquence le liquide pour circuits hydrauliques reste relativement sec. En conséquence, dans les installations où l'hydrolyse du liquide pour circuits hydrauliques est plus importante que la décomposition thermique, le traitement par terre à foulon n'élimine pas seulement les produits de décomposition: il semble en effet que l'hydrolyse du liquide est freinée, pour les raisons énoncées plus haut, par l'élimination au moins partielle de l'acidité et de l'eau. Nous rendrons compte plus loin d'essais en laboratoire sur ce problème.

Le résultat d'un tel traitement dans une installation industrielle est représenté à la figure 1. Cette installation a fonctionné initialement sans filtre en

[1] Nombres entre crochets, voir la bibliographie, p. 148.

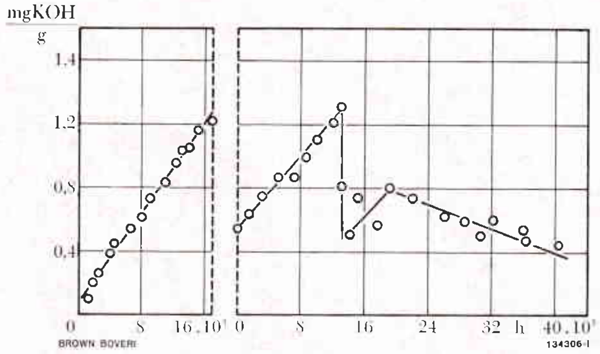


Fig. 1. – Modification de l'indice de neutralisation en service d'un liquide ininflammable pour circuits hydrauliques

Après 16 000 heures (à gauche) remplacement partiel de la charge par du liquide neuf. Après 13 000 heures supplémentaires, régénération et montage d'un filtre en parallèle.

parallèle. On constate l'augmentation d'acidité typique pour la plupart des liquides à base d'esters phosphoriques. Après 16 000 h de service, l'indice d'acidité atteignait 1,2 mg KOH/g, et on a procédé au remplacement de la plus grande partie de ce liquide.

L'indice d'acidité a recommencé à croître avec à peu près la même vitesse: après 13 000 h de service, l'indice d'acidité était de 1,3 mg KOH/g. On a ensuite régénéré le liquide, et obtenu un indice d'acidité de 0,8 mg KOH/g. Ceci a été obtenu en utilisant 15 cartouches filtrantes. La valeur de l'indice d'acidité a été ensuite maintenue à cette valeur, et même abaissée, en montant un filtre à terre à foulon en parallèle: finalement, un changement de filtre toutes les 3000 h de service suffit. Ceci semble signifier qu'en 15 000 heures de service on n'utiliserait que cinq cartouches filtrantes pour éviter l'augmentation de l'indice d'acidité au-dessus de 1 mg KOH/g environ. Comme d'autre part, on a dû utiliser 15 cartouches filtrantes pour abaisser l'indice d'acidité de 0,5 mg KOH/g, on constate que le traitement continu exige moins de cartouches filtrantes que le traitement discontinu. Dans d'autres installations, on a obtenu également des résultats favorables, surtout lorsque le traitement continu du liquide pour circuit hydraulique a été mis en service avant que la valeur de l'indice d'acidité atteigne des valeurs élevées.

Nous devons cependant insister que la protection apparente du liquide pour circuit hydraulique ne peut être expliquée uniquement par l'élimination de produits de décomposition acides. L'élimination de composés facilement hydrolysables joue également un rôle. Nous en reparlerons plus loin.

On remarque, en plus de l'acidification due à une décomposition, un changement de viscosité des liquides pour circuits hydrauliques: la viscosité de certains liquides tombée à environ 50 % de la valeur initiale après seulement quelques heures de service. Ce changement est limité exclusivement aux produits contenant des additifs améliorant l'indice de viscosité (VI-Improver). Il s'agit en général de polymères d'esters de l'acide acrylique qui ne résistent apparamment pas aux fortes sollicitations de cisaillement auxquelles ils sont soumis en service. Il est évident qu'un traitement à la terre à foulon ne peut éviter l'altération de l'indice de viscosité due à la destruction des VI-Improver. Malheureusement, la baisse de viscosité due à la destruction des VI-Improver n'est pas le seul inconvénient apporté par l'emploi de ces produits. Lorsque les conditions sont défavorables, les polyacrylates et leurs produits de décomposition peuvent, dans des sections à faible circulation de liquide, repolymériser et former des dépôts collants qui peuvent même empêcher le fonctionnement correct des organes de réglage.

Pour cette raison, nous préconisons de renoncer à l'utilisation de VI-Improver dans les liquides ininflammables pour circuits hydrauliques, même s'il faut renoncer pour cela à un indice de viscosité favorable.

Examen du comportement chimique des liquides pour circuits hydrauliques, après traitement à la terre à foulon

L'expérience a montré que le traitement en service des liquides ininflammables pour circuits hyrauliques par la terre à foulon est une méthode élégante pour maintenir ces liquides en bon état et pour éviter les interruptions dues au remplacement de ceux-ci. Malgré cela, on trouve dans la littérature [1], et également dans les prescriptions des fabricants, la recommandation d'éviter l'utilisation de terres actives ou à foulon. Un tel traitement, lit-on, pourrait modifier de façon incontrôlable la composition de ces liquides, ce qui diminuerait leur sécurité d'emploi.

Quels sont ces dangers? Comme il s'agit, dans le traitement par la terre à foulon, de séparer du liquide

de base, par absorption, des constituants indésirables, il arrivera aussi que l'on élimine ainsi certains additifs, ce qui peut modifier le comportement en service du liquide pour circuits hydrauliques. Il s'agit ici des additifs antioxydants ou anticorrosifs, des VI-Improvers, des antimousses. Afin d'être certain que ces effets parasites n'apparaissent pas, nous avons examiné au laboratoire une série de produits de marques connues. Les différents produits ont été traités par passage sur une colonne chargée de terre à foulon. Ils ont été ensuite examinés, avec les mêmes produits non traités, par différentes méthodes d'essai. On a effectué les essais suivants:

Détermination de la résistance à l'hydrolyse

On a utilisé la méthode proposée par la Mobil Oil Co. sous le nom de «reflux test». Cette méthode n'est pas normalisée. Dans cette méthode, on introduit 50 g de liquide pour circuits hydrauliques et 50 ml d'eau dans un tube d'essai; on maintient la température à 98 °C (210 °F) pendant 96 heures, en agitant continuellement. Le schéma de l'appareillage est donné par la figure 2. Le degré d'hydrolyse est déterminé par l'augmentation de l'indice de neutralisation mesuré selon la norme ASTM D 664. Comme au cours de ces essais on observe non seulement l'apparition d'acides libres, de phénols ou crésols, mais aussi de quinones, on doit admettre qu'outre la saponification des esters, il y a une oxydation partielle des groupes organiques.

On remarque que les différents produits non traités se comportent très différemment en ce qui concerne leur stabilité (voir le tableau). Il est remarquable que ces différences semblent ne pas provenir du type du liquide de base. Par contre, ces différences parfois importantes disparaissent pratiquement lorsque les différents produits sont traités, avant l'essai, par de la terre à foulon. Ce comportement peut s'expliquer par la constatation que ces produits contiennent, outre les esters phosphoriques qui résistent apparamment bien à l'hydrolyse, des produits facilement saponifiables qui sont absorbés par la terre à foulon. Cette possibilité a été d'ailleurs déjà postulée [4]. Pour vérifier cette hypothèse, on a traité la terre à foulon utilisée, par du chloroforme. L'extrait chloroformique, après élimination du solvant, contient une substance blanche et graisseuse, dont la structure a été étudiée

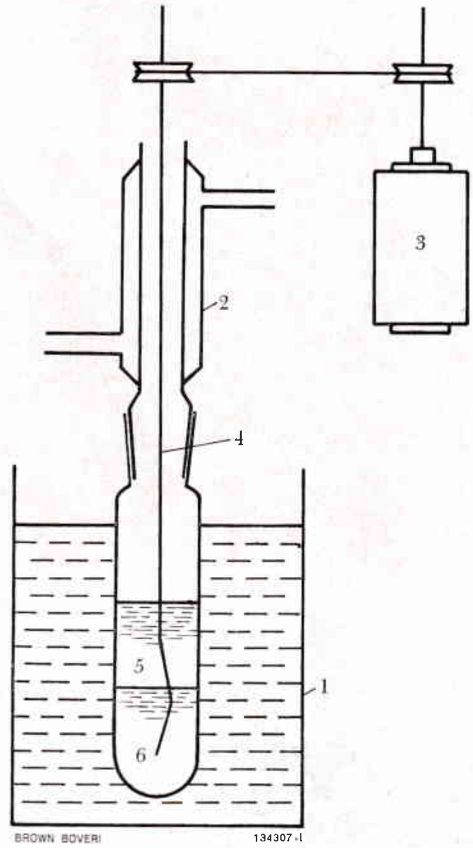


Fig. 2. – Appareillage pour le «hydrolytic stability test»

1 = thermostat
2 = réfrigérant à reflux
3 = moteur de l'agitateur
4 = agitateur de verre
5 = eau
6 = liquide pour circuit hydraulique

par spectrophotométrie infrarouge. Le résultat de l'étude révéla qu'il s'agissait très probablement d'un polyphosphate possédant la structure suivante

$$\begin{array}{ccccccc} & & OR & & OR & & \\ & & | & & | & & \\ MeO & - & P & - O - & P & - & OMe \\ & & \| & & \| & & \\ & & O & & O & & \end{array}$$

ou Me est un métal monovalent ou H^+ (fig. 3).

Il est possible que de tels composés se forment lorsque, au cours de la fabrication des esters phosphoriques à partir d'oxychlorure de phosphore et de phénols, il y a présence d'eau. Ces produits sont

Modification des propriétés physiques et chimiques des liquides pour circuits hydrauliques dues au traitement à la terre à foulon

Echantillon n°	Constituant de base du liquide	Liquide à la livraison					Liquide après traitement à la terre à foulon				
		Indice de neutralisation			Viscosité		Indice de neutralisation			Viscosité	
		Avant l'essai de stabilité mg KOH/g	Après l'essai de stabilité mg KOH/g	Augmentation Δmg KOH/g	à 20 °C cSt	à 50 °C cSt	Avant l'essai de stabilité mg KOH/g	Après l'essai de stabilité mg KOH/g	Augmentation Δmg KOH/g	à 20 °C cSt	à 50 °C cSt
1*	Phosphate tricrésylique	0,09	2,58	2,49	155	27,8	0,05	0,22	0,17	119	21,5
2	Phosphate tricrésylique + diphényle chloré	0,02	0,3	0,28	125	17,0	0,01	0,09	0,08	125	17
3	Phosphates tricrésyliques et trixyléniques	0,05	0,61	0,56	173	25,2	–	–	–	173	25,2
4*	Phosphate tricrésylique	0,25	5,12	4,87	151	25,6	–	–	–	133	22,9
5	Phosphate tricrésylique	0,07	13,58	13,51	–	–	0,08	4,78	4,7	–	–
6	Phosphate diphénylique monoxylénique	0,2	9,53	9,33	64	13,6	0,06	0,15	0,09	64	13,5
7	Phosphate diphénylique monoxylénique	0,01	1,42	1,41	147	20,5	0,01	0,05	0,04	149	20,5
8*	Phosphate diphénylique monooctylique	0,06	0,38	0,32	71	23,2	0,06	0,40	0,36	64	21,0
9	Phosphate trixylénique et tricrésylique	0,17	2,65	2,48	167	24,4	0,02	0,06	0,04	166	24,3

Les produits marqués de * contiennent un VI-Improver

hydrolysables selon la réaction

$$\mathrm{HO-\underset{\underset{O}{\parallel}}{\overset{\overset{OR}{|}}{P}}-O-\underset{\underset{O}{\parallel}}{\overset{\overset{OR}{|}}{P}}-OH + H_2O \rightarrow 2\,O=P\begin{matrix}\diagup OR\\ \diagdown OH\end{matrix}\!\!-OH}$$

en donnant des composés acides.

Le premier résultat de ces essais est donc de montrer que le traitement des liquides pour circuits hydrauliques à base d'ester phosphorique par de la terre à foulon élimine des composés hydrolysables éventuellement présents: la résistance à l'hydrolyse est ainsi augmentée. Une diminution de la résistance à l'oxydation due à un tel traitement n'a pas été observée.

Essais de corrosion

Nous avons fait des essais de corrosion pour déterminer si le traitement à la terre à foulon extrait les inhibiteurs de corrosion. Pour ce faire, nous avons soumis les produits étudiés, traités et non traités par passage sur une colonne remplie de terre à foulon, au «hydrolytic stability test». Après séparation de la phase aqueuse, nous avons placé les produits dans des éprouvettes ouvertes à l'air et contenant une bande de tôle écrouie. L'éprouvette de tôle, de 10×100×1 mm a été auparavant polie à la laine d'acier et à la craie, lavée à l'eau et à l'acétone et finalement frottée avec un tampon d'ouate imbibé de chloroforme. Après un temps d'essai supérieur à un an, on ne constate en aucun cas une augmentation du pouvoir corrosif du produit due au traitement à la terre à foulon (fig. 4). Au contraire, le pouvoir corrosif de certains liquides pour circuits hydrauliques diminue notablement par suite de l'élimination de certaines impuretés par la terre à foulon. Une de ces impuretés est peut-être l'acide chlorhydrique, qui est formé en cours de fabrication de ces produits, et qui n'aurait pas été totalement éliminé.

Essais sur la variation de viscosité en fonction de la température et sur la formation de mousses

Le tableau montre que les propriétés des liquides pour circuits hydrauliques dépourvus de VI-Improver ne changent pratiquement pas à la suite d'un traitement par terre à foulon. La viscosité des pro-

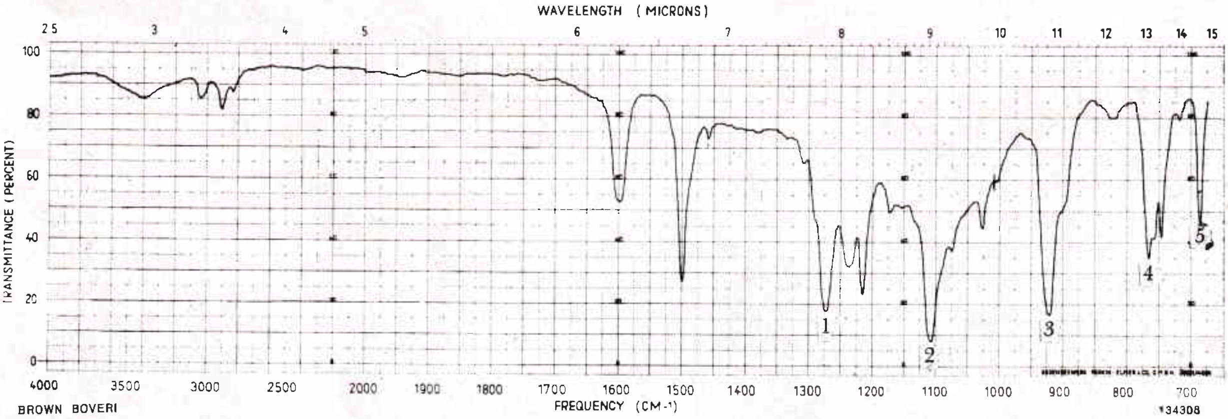


Fig. 3. – Spectre infrarouge des composés aisément saponifiables, extraits d'un liquide pour circuits hydrauliques

1, 2 = phosphates 3, 4 = vibrations P-O-P 4, 5 = groupes aromatiques monosubstitués

duits contenant un VI-Improver se modifient de toute façon en service. En conséquence, nous avons renoncé à étudier de plus près l'influence du traitement par terre à foulon sur la viscosité. La modification du pouvoir moussant n'a pas été non plus étudiée plus en détail, car des difficultés de ce type n'ont pas été rencontrées à notre connaissance dans la pratique.

Mesure de la résistance à l'hydrolyse en fonction de l'acidité

Nous avions émis l'hypothèse, en discutant de la purification en continu, que le maintien de l'acidité à des valeurs peu élevées protège les liquides de circuits hydrauliques contre une hydrolyse accélérée. Le contrôle de cette hypothèse a été fait de la manière suivante: un produit du commerce, traité à la terre à foulon, a été soumis à plusieurs «hydrolytic stability test» modifiés. L'eau utilisée pour chaque essai a été acidifiée par des additions croissantes d'acide phosphorique 0,1 N. Les résultats, reproduits sur la figure 5, montrent que l'hydrolyse, exprimée en Δ mg KOH/g, diminue en fonction du pH de l'eau, c'est-à-dire augmente avec l'acidité. Ceci signifie que le liquide pour circuits hydrauliques, relativement résistant à l'eau neutre, se laisse hydrolyser plus rapidement en présence de protons. En conséquence, l'élimination continue de l'acidité libre par le traitement à la terre à foulon n'est pas seulement bénéfique pour la pureté du liquide du circuit

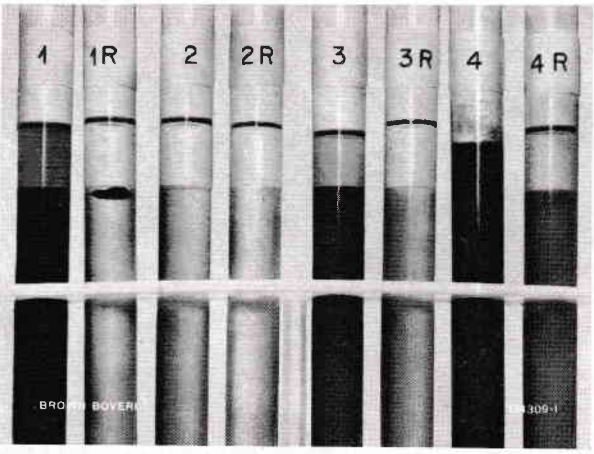


Fig. 4. – Pouvoir corrosif des liquides pour circuits hydrauliques, après le «hydrolytic stability test»

Les liquides marqués de «R» ont été traités, avant cet essai, par de la terre à foulon.

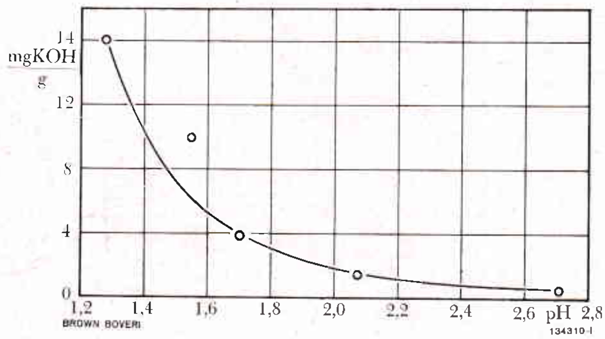


Fig. 5. – Hydrolyse des esters phosphoriques en fonction de l'acidité de l'eau

Abscisse: acidité en pH
Ordonnée: décroissance de l'indice de neutralisation

hydraulique, mais constitue en plus une protection contre la décomposition de celui-ci.

En conclusion, nous pouvons dire que l'utilisation de liquides synthétiques ininflammables pour circuits hydrauliques, à base d'esters phosphoriques, malgré des difficultés initiales, donne de bons résultats si l'on élimine, en continu, les produits de décomposition. La meilleure manière d'effectuer cette purification consiste à monter en parallèle avec la conduite de retour, un filtre chargé de terre à foulon.

(T.S.) JOHANN SCHOBER

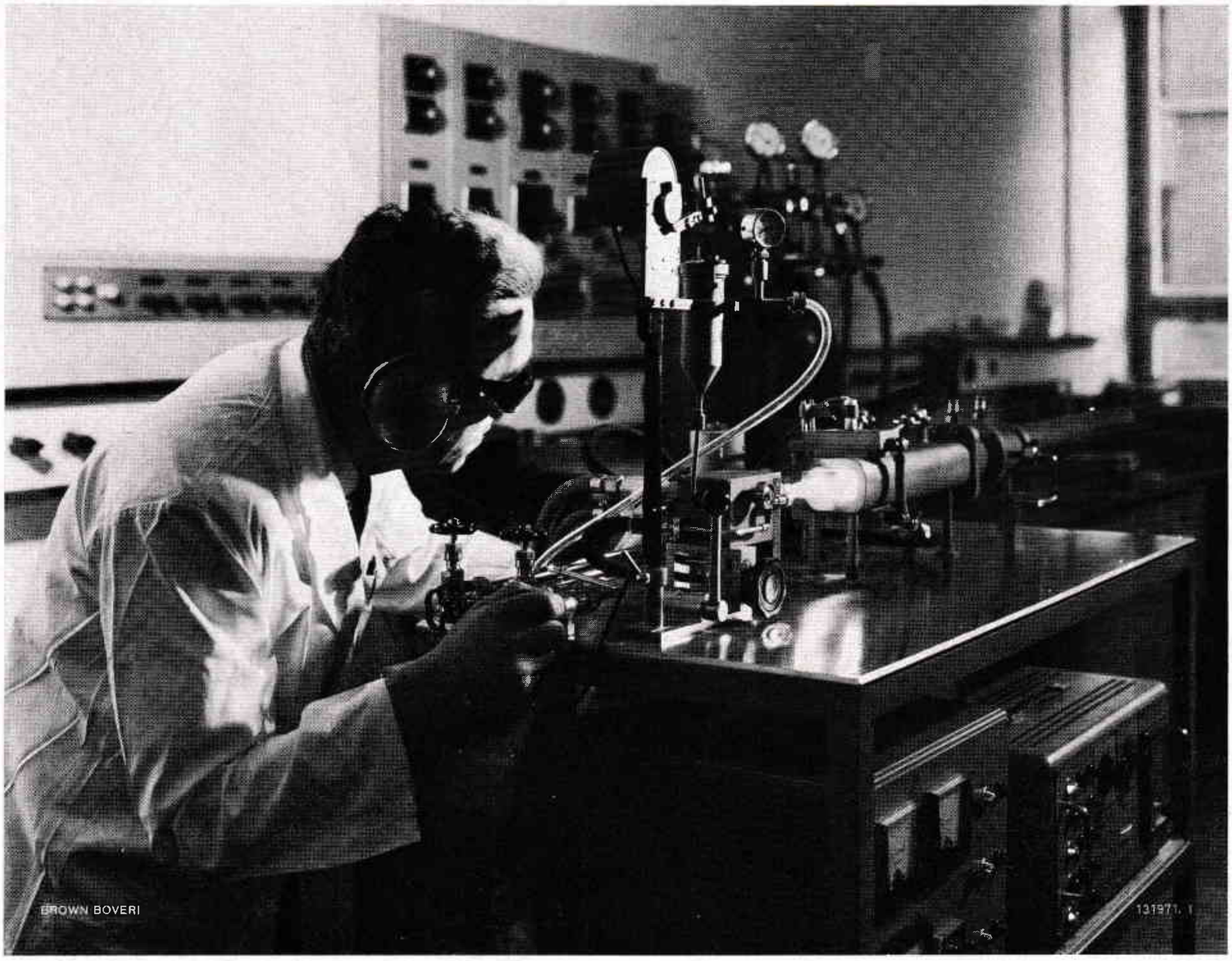
Bibliographie

[1] R.E. HATTON: Introduction to Hydraulic Fluids. Reinhold Publishing Corp., N.Y.

[2] J. STOLDT: Vollsynthetische, schwerbrennbare Hydraulikflüssigkeiten, Eigenschaften und Betriebserfahrung. *Öl-hydraulik und Pneumatik*, juin 1963.

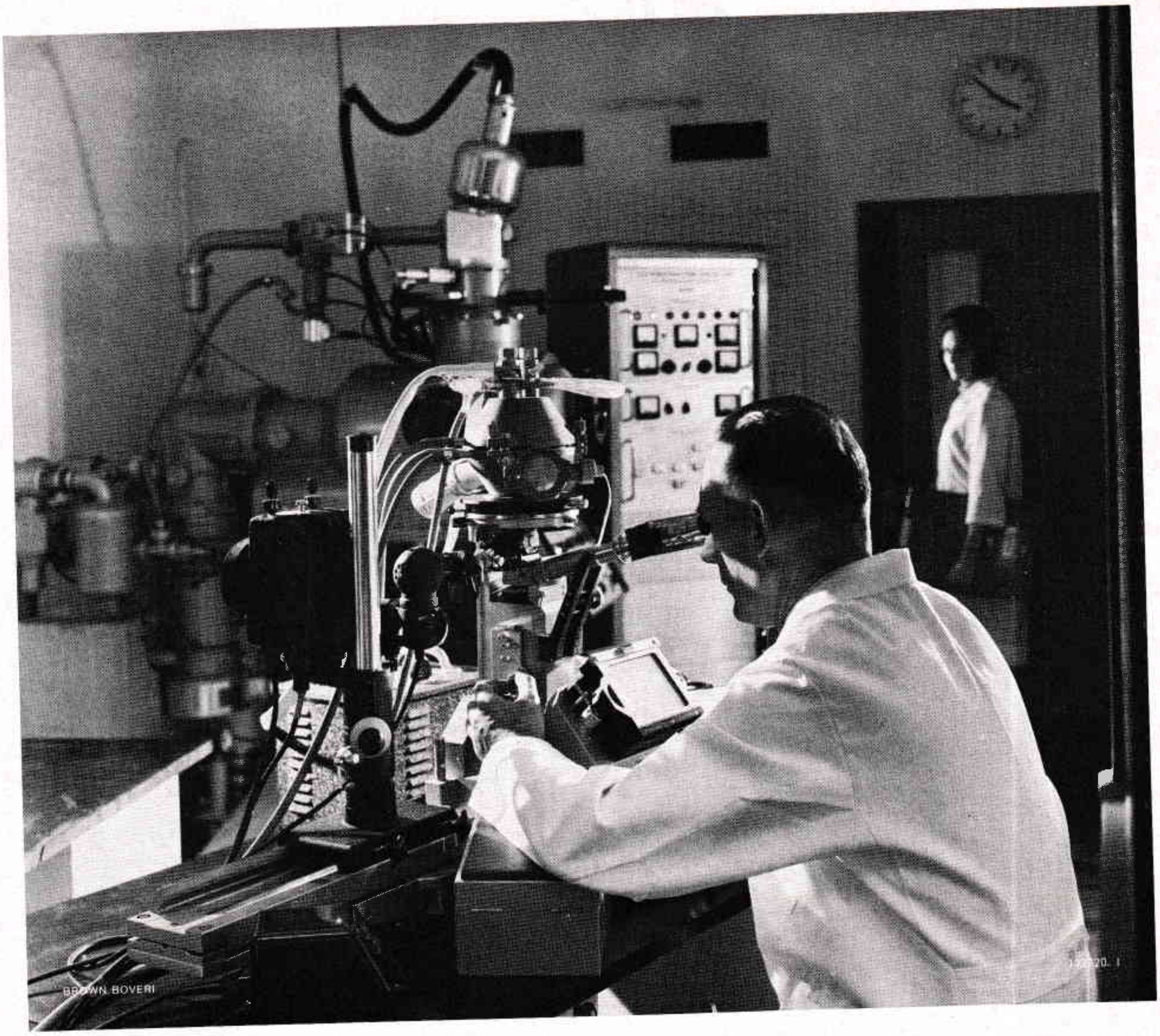
[3] G. SOUILLARD et J. VAN ELEWYK: Feuerbeständige hydraulische Flüssigkeiten, ihre Eigenschaften und Beurteilungsmöglichkeiten. *Erdöl und Kohle*, vol. 15 (1962), n° 3, p. 201 à 207.

[4] C.L. BROWN et H. HALLIWELL: Fire Resistant Fluid Development. *Nav. Engrs J.*, vol. 75 (1963), n° 8, p. 543 à 552.



Appareil pour l'étude de la corrosion aux hautes températures

L'appareil ci-dessus, conçu et construit dans notre laboratoire, sert à étudier le comportement des céramiques à des températures supérieures à 2500 °C. L'échantillon, tubulaire, se trouve dans un tube de protection refroidi à l'eau et est exposé à la flamme de gaz oxyhydrique. Les produits corrosifs, dont l'influence sur l'échantillon fait l'objet de l'étude, peuvent être introduits dans la flamme à l'aide d'un dispositif spécial.



Microscope pour l'étude de structures aux hautes températures

Les changements de structures dus aux variations de température sont d'une grande importance pour le comportement des matériaux. Le microscope représenté ci-dessus permet l'observation des structures de métaux et de céramiques à des températures allant jusqu'à 1800 °C.



Appareil pour la détermination de la composition des matériaux par rayons X. Pour l'obtention des spectres caractéristiques, les atomes des matériaux étudiés sont excités par des électrons à hautes énergies ou par des quanta X et émettent un rayonnement X caractéristique. Les spectres sont diffractés sur un cristal analyseur et décomposés suivant différentes longueurs d'ondes. Les longueurs d'onde enregistrées et leurs intensités permettent respectivement l'analyse qualitative et quantitative des éléments présents

Sur la figure, on voit, au premier plan, le générateur de rayons X (source d'énergie), au milieu, le goniomètre avec le porte-objet, le cristal analyseur et le compteur, et à l'arrière-plan, l'armoire de mesure (comptage et enregistrement des impulsions).

Editeur: Société Anonyme Brown, Boveri & Cie, Baden (Suisse). Imprimé par Kreis & Cie S.A. à Bâle
Distributeur pour la France: Cie Electro-Mécanique, 12, rue Portalis, Paris (8e)